

# Siloxane und Silanole als Modellverbindungen für Oberflächendefekte:

## Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

M. Sc. Philipp Roesch

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/innen: 1. Prof. Dr. Thomas Braun

2. PD Dr. Gudrun Scholz

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2018



Die vorliegende Dissertationsarbeit wurde im Zeitraum von Mai 2014 bis Oktober 2018 am Institut für Chemie der *Humboldt-Universität zu Berlin* in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Thomas Braun verfasst.





# Danksagung

In erster Linie möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Braun für die Möglichkeit der Anfertigung der Dissertation und die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe bedanken. Danke für die Gelegenheit mich selbständigen zu entfalten und meiner individuellen Verantwortung nachgehen zu können. Darüber hinaus bedanke ich mich für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen während und abseits der Arbeitszeiten. Danke vor allem auch für das Verständnis und die mentale Unterstützung in dunkleren Stunden. Schließlich bedanke ich mich für die Begleitung während der ganzen Zeit meiner Promotion und der abschließenden Anfertigung des Promotionsgutachtens.

Vielen Dank Fr. Dr. Gudrun Scholz für die Begleitung als Zweitbetreuerin während der gesamten Zeit, vor allem im Rahmen des SFB 1109. Danke für die Unterstützung und Kooperation während meiner Laborzeit, vor allem für ihren wertvollen Rat in NMR-spektroskopischen Fragen. Auch Ihnen vielen Dank für die Erstellung eines Promotionsgutachtens.

Der Dank gebührt darüber hinaus Prof. Dr. Christian Müller (FU-Berlin), Prof. Dr. Franziska Emmerling (BAM) und Prof. Dr. Erhard Kemnitz (HU-Berlin) für die bereitwillige Teilnahme in der Prüfungskommission.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Braun für die gemeinsame Zeit von 2014 bis heute. Ein besonderer Dank gilt dabei meinen ehemaligen Laborkollegen Adrian und Philipp, durch deren persönliche als auch fachliche Anwesenheit der Laboralltag zu etwas Besonderem wurde. Danke insbesondere an Nils für deinen maßgeblichen Anteil an all dem hier. Vielen Dank an Nils und Conrad, die mir als Hiwis einen großen Brocken Arbeit abgenommen haben und deren Betreuung mich gleichfalls bereichert hat. Danke an Anika für die Fortführung meiner Arbeit im Rahmen ihrer Masterarbeit. Vielen Dank an Dr. Mike Ahrens und Dr. Maria Talavera für die Aufnahme der selten erfolgreichen LIFDI-MS Daten und „special thanks“ an Philipp Wittwer und Dr. Beatrice Braun-Cula für das Lösen der unlösbaren Kristallstrukturen im Festkörper.

Ein besonderer Dank geht raus an Dr. Ulrike Warzok, Martin Enke, Dr. Robert Müller sowie deren Betreuer Prof. Dr. Christoph Schalley und Prof. Dr. Martin Kaupp, für die erfolgreiche kooperative Arbeit über die letzten vier Jahre im Rahmen des SFB 1109. Die Zusammenarbeit mit euch war stets angenehm und reibungsfrei.

Vielen Dank an die Servicemitarbeiter\*innen des Instituts für Chemie ohne deren Hilfen und Beiträge diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre: Dr. André Dallmann (NMR-Spektroskopie), Prof. Dr. Clemens Mügge (NMR-Spektroskopie), Fr. Angela Thiesies (NMR-Spektroskopie), Dr. Sebastian Beck (ESI-MS-Spektrometrie), Dr. Andrea Zehl (Elementaranalyse), uvm....

Danke natürlich an meine Familie und Freund\*innen, die mich während der gesamten Zeit ertragen, getragen, angehört, getröstet aber auch mit mir gefeiert und gelebt haben. Euch allen verdanke ich das hier zu einem sehr großen Teil! Neben meinen Eltern und meiner Schwester möchte ich mich besonders bei meiner lieben Freundin für ihre unbeschreibliche Geduld und ihren ewigen Support bedanken!



# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Synthesen, Charakterisierungen und detaillierten Reaktivitätsstudien von unterschiedlich substituierten Organosilanolverbindungen, die ausgehend von den niedervalenten Siliziumverbindungen Tetramesityldisilen  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  ( $\text{Mes} = 2,4,6$ -Trimethylphenyl) und Hexakisarylcyclotrisilan  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si})_3$  ( $\text{Ar}^{\text{N}} = 2$ -[(Dimethylamino)methyl]phenyl) dargestellt wurden.

Das durch Oxygenierung und Hydrolyse synthetisierte Tetramesitylsiloxandiol  $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}(\text{OH})\text{SiMes}_2$  wurde hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber Wasser und verschiedenen Ethern untersucht und dabei eingehend durch NMR- und IR-spektroskopische Analysen charakterisiert. Die Isolierung von Einkristallen ermöglichte darüber hinaus die Charakterisierung dreier polymerähnlicher Siloxandiol-Ether-Addukte im Festkörper. Neben Unterschieden der Struktur und Reaktivität in Lösung und im Festkörper konnte zusätzlich durch eine Kooperation mit Prof. Schalley (FU Berlin) anhand eines Gasphasenexperimentes des  $^{18}\text{O}$ -markierten Siloxandiolanions, in einem FT-ICR-ESI-Massenspektrometer der vollständige Austausch aller Sauerstoffatome durch Wassermoleküle nachgewiesen werden. Darüber hinaus führte die Einführung wasserstoffbrückenbindungsstabilisierender Liganden wie in dem Siloxandiol  $\text{Ar}^{\text{N}}_2(\text{OH})\text{Si}(\text{O})\text{Si}(\text{OH})\text{Ar}^{\text{N}}_2$  zur vollständigen Austauschreaktion in organischen Lösemitteln.

Weiter gelang die Darstellung und vollständige Charakterisierung des durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Disilandiols  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2(\text{OH})\text{Si}-\text{Si}(\text{OH})\text{Ar}^{\text{N}}_2(\text{HCl})_2)$ .

Ausgehend von dem [(Dimethylamino)methyl]phenylsubstituierten Cyclotrisilan  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si})_3$  konnte das Silylen-Lewispaar  $\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  unter Einsatz der starken Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  isoliert werden. In Gegenwart von Wasser wird das Silanolboran  $\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{H}_2\text{OSi}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  gebildet, das sich durch starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminosubstituenten auszeichnet. In Gegenwart von Base,  $\text{H}_2\text{O}$  und Luft entsteht nach Dehydrogenierung und Kondensation das Borosiloxan  $[(\text{HAr}^{\text{N}}_2(\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\text{Si})_2\text{O}]$ . Alle Verbindungen wurden einzeln isoliert und vollständig durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie röntgenkristallographisch charakterisiert. Zusätzlich wurden in Kooperation mit Prof. Kaupp (TU Berlin) zu gezielten Fragestellungen DFT-Rechnungen angestellt, die die experimentell erhaltenen Beobachtungen stützen.



# Abstract

The following thesis deals with the synthesis, characterization and detailed reactivity studies on differently substituted organosilanols, synthesized by the low valent silicon compounds tetramesityldisilene  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-trimethylphenyl}$ ) and hexakisarylcyclotrisilane  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si})_3$  ( $\text{Ar}^{\text{N}} = 2\text{-}[(\text{dimethylamino})\text{methyl}]\text{phenyl}$ ). Oxygenation and hydrolysis of tetramesityldisilene yielded tetramesitylsiloxanediol  $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}(\text{OH})\text{SiMes}_2$ , the reaction behavior of which towards water and various ethers was studied by means of NMR and IR spectroscopy. Additionally, single crystal analysis delivered three different siloxanediol ether polymer-like structures in the solid state. Besides studies in solution and the solid state, gas phase reactions in a FT-ICR-ESI mass spectrometer of the  $^{18}\text{O}$ -labelled siloxanediol anion, showed complete exchange of all O-atoms in presence of gaseous water molecules (cooperation with Prof. Schalley, FU Berlin). Furthermore, we could show that altering the ligand system of the siloxanediol to the amine substituted siloxanediol  $\text{Ar}^{\text{N}}_2(\text{OH})\text{Si}(\text{O})\text{Si}(\text{OH})\text{Ar}^{\text{N}}_2$ , resulted in a complete exchange of all oxygen atoms in solution when  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  was present. Besides that, the synthesis and full characterization of a new disilanediol  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2(\text{OH})\text{Si}-\text{Si}(\text{OH})\text{Ar}^{\text{N}}_2(\text{HCl})_2)$  stabilized by hydrogen bonding was achieved. Starting from the  $[(\text{dimethylamino})\text{methyl}]\text{phenyl}$  substituted cyclotrisilane  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si})_3$ , formation of the Lewis acid stabilized silylene-borane  $\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  was accomplished. In presence of water the silanolborane  $\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{H}_2\text{OSi}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  was formed, showing characteristic strong intramolecular hydrogen bonding to its amino ligands. When reacted with a base and water under ambient air, a dehydrogenation reaction followed by condensation leads to the borosiloxane motif  $[(\text{HAr}^{\text{N}}_2(\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\text{Si})_2\text{O}]$ . All compounds were isolated separately and fully characterized by means of NMR and IR spectroscopy, as well as X-ray diffraction analysis. In cooperation with Prof. Kaupp (TU Berlin), DFT-calculations were carried out to support the achieved experimental data.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1	ALLGEMEINE EINLEITUNG	1
1.1.1	Natürliche Siliziumverbindungen und ihre industrielle Bedeutung	1
1.1.2	Technische Siliziumverbindungen in industrieller Produktion und Anwendung	3
1.1.3	Defektstrukturen in Silizium-Sauerstoff-Verbindungen	4
1.2	ORGANOSILIZIUMVERBINDUNGEN ALS MODELLSTRUKTUREN OBERFLÄCHENNAHER SI-OH-GRUPPEN	5
1.2.1	Darstellung von Organosilanolen	5
1.2.2	Acidität und Basizität von Organosilanolen	7
1.2.3	Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in Organosilanolen	8
<b>II</b>	<b>OXYGENIERUNG UND HYDROLYSE VON ORGANODISILENEN</b>	<b>13</b>
2.1	KENNTNISSTAND	13
2.1.1	Die Si=Si-Doppelbindung: Darstellung und Eigenschaften von Organodisilenen	13
2.1.2	Reaktivität von Silizium-Doppelbindungen gegenüber Oxygenierungsmitteln	16
2.1.3	Hydrolysereaktionen von Silizium-Silizium-Doppelbindungen und Silizium-Sauerstoff-Bindungen	18
2.2	ZIELSTELLUNG	22
2.3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	23
2.3.1	Synthese und Reaktivität von Tetramesityldisilen (2)	23
2.3.2	Reaktivität von Tetramesityldisilen gegenüber Oxygenierungsmitteln	25
2.3.3	Hydrolyse- und Kondensationverhalten der cyclischen Siloxane	27
2.3.4	Reaktionsverhalten in Lösung	27
2.3.5	Struktur und Eigenschaften der Siloxandiole im Festkörper	38
2.3.6	Untersuchung und Reaktivität von Tetramesitylsiloxandiol in der Gasphase	47
2.3.7	Reaktivitätsstudien der strukturell verwandten Siloxandiole Tetraisopropylsiloxandiol (8a) und 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (9a)	53
2.3.8	Darstellung und Hydrolyse niedervalenter Siliziumverbindungen	61
2.4	FAZIT	71
<b>III</b>	<b>DARSTELLUNG VON SILYLEN-LEWISPAAREN UND REAKTIVITÄTSUNTERSUCHUNGEN GEGENÜBER OXYGENIERUNG UND HYDROLYSE</b>	<b>73</b>
3.1	KENNTNISSTAND	73
3.1.1	Organosilylene: Strukturen und Eigenschaften der schwereren Homologe der Carbene	73
3.1.2	Reaktivität von Silylenen gegenüber Lewis-Säuren und -Basen	76
3.1.3	Silylene und Silylen-Lewispaare in Oxygenierungs- und Hydrolysereaktionen	79
3.2	ZIELSTELLUNG	86
3.3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	87
3.3.1	Darstellung und Reaktivitätsuntersuchungen des cyclischen Trisilans 24	87
3.3.2	Reaktivität des Silylen-Borans 32 gegenüber Oxygenierungsmitteln und Wasser	96
3.3.3	Reaktivität von 33a gegenüber Oxygenierung und Base	106
3.3.4	Mechanistische Betrachtung der Bildung von 35a	111
3.4	FAZIT	113
<b>IV</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>115</b>

<b>V</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>121</b>
5.1	ALLGEMEINE ARBEITSMETHODEN UND REAGENZIEN	121
5.1.1	<i>Photochemische Reaktionen</i>	122
5.2	INSTRUMENTELLE ANALYTIK	123
5.2.1	<i>Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)</i>	123
5.2.2	<i>IR-Spektroskopie</i>	123
5.2.3	<i>Massenspektrometrie</i>	124
5.2.4	<i>Elementaranalyse</i>	124
5.2.5	<i>Röntgenkristallstrukturanalyse</i>	124
5.2.6	<i>Dichte-Funktional-Theorie (DFT)</i>	125
5.3	VERSUCHSDURCHFÜHRUNGEN	127
5.3.1	<i>Synthese und Charakterisierung der Organosiliziumverbindungen</i>	127
5.3.2	<i>Synthese und Charakterisierung der Organosilane</i>	131
5.3.3	<i>Synthese und Folgereaktionen des Silylen-Lewispaars 32</i>	141
5.3.4	<i>Darstellung verschiedener (Halogen)silane</i>	148
5.3.5	<i>Synthesversuche subvalenter Silizium-Verbindungen</i>	151
5.3.6	<i>Reaktivitätsversuche gegenüber diversen Organosilizium-Verbindungen</i>	153
5.3.7	<i>Reaktivitätsuntersuchungen von Hexakis[[(dimethylamino)methyl]phenyl]cyclotrisilan (24)</i>	160
5.3.8	<i>Reaktivitätsuntersuchungen von Bis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]silylene-tris(pentafluorophenyl)boran (32)</i>	164
<b>VI</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>165</b>
<b>VII</b>	<b>ANHANG</b>	<b>177</b>
7.1	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	177
7.2	RÖNTGENKRISTALLOGRAPHISCHE DATEN UND MESSPARAMETER	179
7.2.1	<i>Dimesityldichlorsilan (18)</i>	179
7.2.2	<i>Bis(triphenylsilyl)silandiol (20)</i>	180
7.2.3	<i>Mes<sub>2</sub>Si(OH)(μ-O)Si(OH)Mes<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (6a·Et<sub>2</sub>O)</i>	181
7.2.4	<i>Mes<sub>2</sub>Si(OH)(μ-O)Si(OH)Mes<sub>2</sub>·DME (6a·DME)</i>	182
7.2.5	<i>Mes<sub>2</sub>Si(OH)(μ-O)Si(OH)Mes<sub>2</sub>·Dioxan (6a·Dioxan)</i>	183
7.2.6	<i>1,1,3,3,5,5-Hexakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-cyclotrisiloxan (9a)</i>	184
7.2.7	<i>1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (9a)</i>	185
7.2.8	<i>1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-disilandiol-bis(hydrochlorid) (22)</i>	186
7.2.9	<i>Bis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]silylene-tris(pentafluorophenyl)boran (32)</i>	187
7.2.10	<i>2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl-2-[(dimethylammonium)methyl]phenylsilanol-tris(pentafluorophenyl)borat (33a)</i>	188
7.2.11	<i>Bis-{2-[(dimethylamino)methyl]phenyl-2-[(dimethylammonium)methyl]phenyl}-siloxandioxido-bis-(tris(pentafluorophenyl)borat) (35a)</i>	189
7.2.12	<i>Bis(triphenylsilyl)dichlorsilan (15)</i>	190
7.2.13	<i>2,2,4,4-Tetramesityl-6,6-dimethyl-cyclotrisiloxan (43)</i>	192
7.2.14	<i>(2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl)diphenylboran (29)</i>	194
7.3	WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE	197
7.3.1	<i>Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften</i>	197
7.3.2	<i>Posterpräsentationen</i>	197
7.3.3	<i>Vorträge</i>	197
7.4	ERKLÄRUNG ÜBER DIE EINHALTUNG DER GRUNDSÄTZE WISSENSCHAFTLICHER REDLICHKEIT	199



# I Einleitung

## 1.1 Allgemeine Einleitung

### 1.1.1 Natürliche Siliziumverbindungen und ihre industrielle Bedeutung

Silizium (Si) ist nach Sauerstoff ( $O_2$ ) das am häufigsten in der Erdkruste vorkommende Element (26,4 %).<sup>[1]</sup> Aufgrund seiner hohen Oxophilie (hohe Sauerstoffaffinität) kommt es nicht elementar vor, sondern primär gebunden als Siliziumdioxid ( $SiO_2$ ), findet sich jedoch ebenso häufig in hydrolysierte Form als Silikat-Anion in zahlreichen Mineralien der Erde (z. B. Natrium-, Magnesium-, Aluminium- oder Eisensilikate).<sup>[2]</sup> Beide Verbindungstypen kommen ausschließlich als „Gesteine“ in der Natur vor und gehören zur Klasse der anorganischen Siliziumsauerstoff-Verbindungen. Dabei erscheint  $SiO_2$  in unterschiedlichsten Formen als Sand, Quarz, Kieselsteine, Bergkristall oder Amethyst. In amorpher Form findet Siliziumdioxid ebenso in der Flora und Fauna Einsatz, wie beispielsweise als Gerüstmaterial in Gräsern, Halmen und Bambusstangen,<sup>[3]</sup> oder zur Stabilisierung von Kiesel säuregerüsten einfacher Lebewesen (Kieselalgen oder Schwämmen), die den Hauptbestandteil des Meeresphytoplanktons ausmachen.<sup>[4]</sup> Deren abgestorbene Zellen werden industriell als sog. „Kieselgur“ (Silica) aufgearbeitet und finden Anwendung bei der Herstellung von Explosivstoffen, als Hilfsstoffe in Hygieneartikel oder als Trägermaterial für heterogene Katalysatoren.<sup>[5]</sup> Die häufiger in der Natur vorkommende Modifikation des  $SiO_2$  ist allerdings Quarz, das einerseits als natürliche Abart des kristallinen Quarz (z. B. Bergkristall) oder als Mischbestandteil in zahlreichen Gesteinen (z. B. Granit, Sandstein, Gneis, Quarzsand) vorkommt.<sup>[6]</sup> Hochreine Quarzkristalle werden gegenwärtig großtechnisch im „Hydrothermalverfahren“ gewonnen, das eine Weltjahresproduktion von 300 t ermöglicht.<sup>[7]</sup> Ihr Hauptanwendungsgebiet ist die Glas-, Wasserglas- und Keramikindustrie, die eine Weltjahresproduktion von mehreren Megatonnen aufweist.<sup>[8]</sup> Zudem finden reinste Quarzkristalle aufgrund ihres „piezoelektrischen Effekts“ Einsatz als „Steuerquarz“ in der Ultraschall- und Hochfrequenztechnik (Uhren- und Mikroelektronikindustrie).<sup>[9]</sup> Siliziumdioxid kann auch als das Anhydrid der Kieselsäure  $mSiO_2 \cdot nH_2O$  (Orthokieselsäure,  $m = 1$ ,  $n = 2$ :  $H_4SiO_4$ ) bezeichnet werden, die aufgrund der hohen Reaktionsfreudigkeit in der Natur überwiegend in kondensierter Form vorkommt (Polykieselsäure). Wässrige Lösungen der Orthokieselsäure sind nur bis zu einer Konzentration von ca.  $1 \frac{mmol}{l}$  stabil. Bei höheren Konzentrationen neigen die endständigen Hydroxylgruppen zur Bildung von Si–O–Si-Brücken unter Abspaltung von  $H_2O$  (Kondensationsreaktion). Sowohl natürliches als auch technisch hergestelltes, amorphes Silica besteht aus Sauerstoff-verbrückten  $SiO_4$ -Tetraedern, die an der Oberfläche durch endständige oder verbrückte Silanolfunktionalitäten (Si–OH) gekennzeichnet sind.<sup>[4a]</sup>

In Gegenwart von geladenen Kationen sind die Salze der Kieselsäure, die so genannten Silikate zugänglich ( $M_nSiO_4$ ).<sup>[10]</sup> In natürlicher Form sind mehrere Klassen von Silikaten bekannt. Die Gruppe mit den kleinsten Einheiten sind die Insel-, Gruppen- und Ringsilikate (s. Abbildung I.1).<sup>[11]</sup> Zu den

bekanntesten Inselsilikaten (isolierte  $\text{SiO}_4$ -Anionen) zählt das „Zirkon“ ( $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$ ), in dem die  $[\text{SiO}_4^{4-}]$ -Tetraeder so angeordnet sind, dass acht Sauerstoffatome die  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen dodekaedrisch umgeben.<sup>[12]</sup> Bei den Gruppensilikaten sind jeweils zwei Silikatanionen über eine Sauerstoffbrücke zu einem Doppeltetraeder  $[\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}]$  kondensiert. Im zugehörigen Beispiel „Thortveitit“ ( $\text{Sc}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ) liegen die eckenverknüpften Doppeltetraeder mit  $\text{ScO}_6$ -Oktaedern kantenverknüpft vor.<sup>[12]</sup> Zu den Ringsilikaten ( $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ ;  $n = 3, 6$ ) zählt das prominente Beispiel „Beryll“ ( $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ). Die Silikat-Sechsringe sind über Sauerstoffatome eckenverknüpft und die Kationen befinden sich zwischen den Ringen. Dabei ist ein  $\text{Al}^{3+}$ -Kation jeweils von sechs und ein  $\text{Be}^{2+}$ -Kation jeweils von vier Sauerstoffatomen umgeben.<sup>[12]</sup>

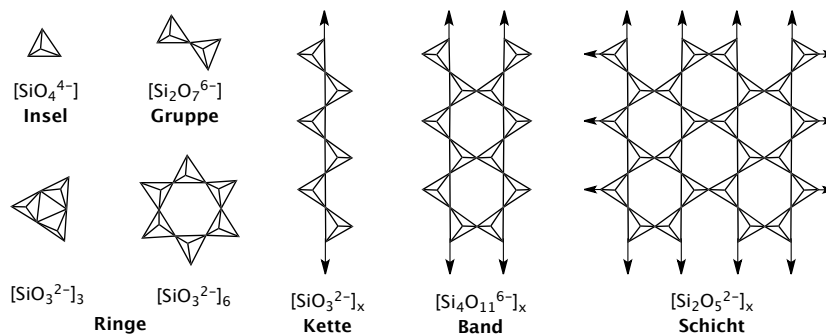


Abbildung I.1: Darstellung der Geometrien einiger Silikatklassen.<sup>[8]</sup>

Die nächsthöheren Klassifizierungen sind die Ketten- und Bandsilikate. Dabei wird zwischen periodischen Ketten von Silikat-Tetraedern  $[\text{SiO}_3^{2-}]_x$  und den über Si-O-Si-Brücken verknüpften Silikat-Bändern  $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_x$  differenziert (s. Abbildung I.1).<sup>[11]</sup> Zur ersten Substanzklasse zählt beispielsweise das „ $\beta$ -Wollastonit“ ( $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$ ), in dem die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert sind. Ein sehr häufig vorkommendes natürliches Bandsilikat ist das „Anthophyllit“ ( $(\text{MgFe}^{\text{II}})_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ ), das nach Nomenklatur der „International Mineralogical Association“ (IMA) zu den Ketten- und Bandsilikaten mit 2-periodischen Doppelketten  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$  zählt.<sup>[12]</sup> Zusätzlich gilt es zu erwähnen, dass Ketten- und Bandsilikate auch unterschiedliche Verbrückungsmuster (Einer-, Zweier- und Dreierkette) und alternierende Periodizität (Einer-, Zweier- und Dreierdoppelketten) aufweisen können. Die nächsthöhere Klasse der Silikate ist die der Schichtsilikate. Wie in Abbildung I.1 ersichtlich wird, bilden die Silikat-Tetraeder hier ein unendliches Netzwerk über eckenverknüpfte Sauerstoffatome zu einer 2-dimensionalen Schicht aus  $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_x$ .<sup>[11]</sup> Zu den häufigsten Vertretern dieser Klasse zählt das auch in Deutschland vorkommende „Kaolinit“ ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$ ). Zwischen zwei Silikat-Tetraederschichten bildet sich zusammen mit den Hydroxylgruppen eine Oktaederschicht, deren Zentren zu  $\frac{2}{3}$  mit  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen besetzt sind. Interessanterweise lässt sich der räumliche Aufbau alternativ als Kondensationsprodukt von Kieselsäureschichten ( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , tetraedrisch koordiniertes Silizium) und oktaedrisch koordinierten  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schichten beschreiben.<sup>[12]</sup> Auf diese Weise konnten Schichtsilikate wie beispielsweise „Talk“ ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ ) natürlich gebildet werden. Dieses ist aufgrund seines großen Anwendungsradius als „Speckstein“ in der Baustoffindustrie oder auch als Füllstoff in Lacken, Farben, Kunststoffen oder Pharmaerzeugnissen einer hohen Nachfrage unterworfen.<sup>[13]</sup> Anders als bei der Mehrheit der bisher

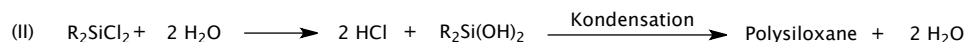
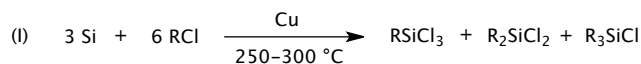
---

vorgestellten Silikatklassen (Ausnahme: Schichtsilikat „*Glimmer*“) sind bei den Gerüstsilikaten bis zu 50 % der Siliziumatome durch dreiwertige Aluminiumatome substituiert  $[\text{AlSiO}_8^-]$ . Der dabei auftretende Ladungsausgleich erfolgt durch Einbau ein- bis zweiwertiger Kationen in den Hohlräumen der Alumosilikate. Gerüstsilikate bilden als einzige Silikate durch Sauerstoff-verbrückte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder mit  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder dreidimensionale Netzwerke aus, wodurch Poren (Hohlräume) in den Festkörperstrukturen entstehen.<sup>[14]</sup> Neben den „*Feldspaten*“ ( $\text{Na}$  bzw.  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ) gehören die natürlichen „*Zeolithe*“ (Siedesteine) wie das „*Faujasit*“ ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ ) zu den bekanntesten Vertretern.<sup>[14]</sup> Diese sind durch ein weit verzweigtes Netzwerk aus ketten- und schichtverknüpften, anionischen Alumosilikat-Tetraedern aufgebaut, die von zahlreichen Hohlräumen und Kanälen durchzogen sind. In diesen Poren finden sich adsorbierte Wassermoleküle und verschieden koordinierte Kationen.

### 1.1.2 Technische Siliziumverbindungen in industrieller Produktion und Anwendung

Technische Silikate finden industriell ihre größte Bedeutung in der Herstellung von „Wassergläsern“ für Scheiben und Fenster, als „mineralischer Leim“ im Porzellan, zur Seifenherstellung oder als Detergenzien.<sup>[15]</sup> Daneben spielt der im späten 19. Jahrhundert entwickelte „*Sol-Gel-Prozess*“ eine entscheidende industrielle Rolle, bei dem erstmals Silicasole bzw. -gele auf chemischen Weg durch saure Kondensation von Tetraorthosilikat (TEOS) mit Tetraalkoxysilanen  $\text{Si}(\text{RO})_4$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) dargestellt werden konnte.<sup>[16]</sup> Bis heute obliegt diesem Syntheseverfahren eine große industrielle Bedeutung, was sich in dem großen Anwendungsrahmen der zugänglichen Produkte widerspiegelt.<sup>[17]</sup> Darüber hinaus stellen großtechnisch erzeugte Zeolithe (v. a. kristalline Alumosilikate) mit einer Weltjahresproduktion von mehreren Megatonnen ein weitreichendes Anwendungsgebiet, beispielsweise als „Molekularsiebe“ zur Auftrennung von Gemischen oder als Detergenzien in Waschmitteln.<sup>[18]</sup> Das wohl bedeutendste Einsatzfeld synthetischer Gerüstsilikate (Zeolithe) sind ihre Wirkung als Katalysatoren in großtechnischen Prozessen der Erdölraffinerie. Dabei macht man sich die Anwesenheit von Lewis-aciden Aluminiumzentren zunutze, die beispielsweise in Gegenwart von  $\text{H}_2$  beim „Cracken“ von Erdödestillaten oder bei der Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe katalytische Aktivität aufweisen.<sup>[18-19]</sup>

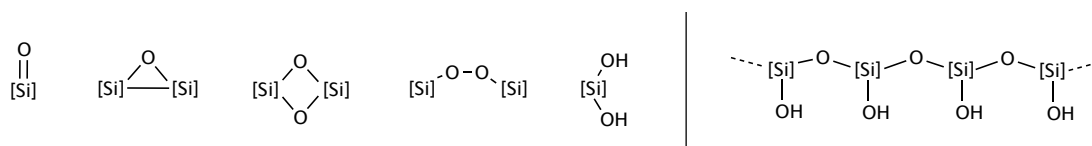
Eine weitere bedeutungsvolle Produktgruppe großtechnisch hergestellter Siliziumverbindungen sind die Poly(organo)siloxane oder kurz: Silikone.<sup>[20]</sup> Diese werden durch kontrollierte Kondensation von verschieden substituierten Silandiolen ( $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $\text{R} = \text{organischer Rest}$ ) in Polymerisationsreaktionen erzeugt (s. Schema I.1). Silikone können in Abhängigkeit ihrer organischen Reste, Kettenlänge und Verzweigung entweder als Öle, Elastomere/Gummis, Gele oder Harze gewonnen werden.<sup>[21]</sup> Die Grundressource der Silikonindustrie stellen Organohalogensilane ( $\text{R}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{RSiCl}_3$ ) dar. Dabei ist allen voran das Dichlordimethylsilan  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  zu nennen, das seit 1940 in großtechnischem Maßstab in der „Müller-Rochow-Synthese“ als Ausgangsverbindung für eine Vielzahl von Silikonen (Poly(organo)siloxanen) verwendet wird (s. Schema I.1).<sup>[22]</sup>



**Schema I.1:** (I): Allgemeine Gleichung der technischen Darstellung von Organohalogensilanen mittels eines heterogenen Kupferkatalysators („Müller-Rochow-Synthese“); (II): Hydrolyse von Dichlorsilan zu Silandiol und anschließende Polykondensation zur Bildung von Silikonen.<sup>[20]</sup>

### 1.1.3 Defektstrukturen in Silizium-Sauerstoff-Verbindungen

Sowohl natürliche als auch technisch hergestellte Silikate und  $\text{SiO}_2$  weisen keine perfekte Abfolge eckenverknüpfter Silicat-Tetraeder an der Oberfläche auf, sondern zeigen darin ebenso Unregelmäßigkeiten auf. Diese Abweichungen werden als lokalen „Defektstrukturen“ (Fehlstellenstrukturen) bezeichnet und entsprechen den reaktiven Zentren der Silikate an der Materialoberfläche. Defektstrukturen können durch die Anwesenheit von unregelmäßigen Atomabfolgen ( $\text{Si-Si}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_2$  oder  $\text{Si-O-Si}$ ), Hypervalenzen oder abweichenden strukturellen Parametern (Winkelaufweitung, Bindungsabstände) entstehen.<sup>[23]</sup> Durch Pyridin-Adsorptionsexperimente konnten LIMBACH *et al.* zusätzlich Differenzen in der Acidität oberflächennaher Silanole nachweisen und diese auf die lokale Anwesenheit geminaler Silandiole ( $\text{Si(OH)}_2$ ) zurückführen.<sup>[24]</sup> Denkbare Defektstruktur motive können außerdem isolierte Silaketone ( $\text{Si=O}$ ), Disilaepoxide ( $\text{Si}_2(\mu\text{-O})$ ) oder Silaperoxideinheiten ( $\text{Si-O-O-Si}$ ) darstellen (s. Abbildung I.2).

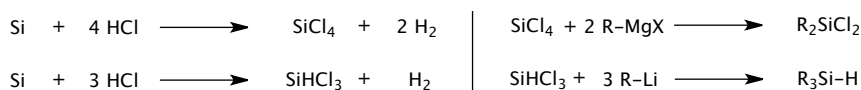


**Abbildung I.2:** Links: Hypothetische Defektstrukturen in periodischen  $\text{SiO}_2$ -Kristallen bzw. Silikaten; Rechts: Isolierte Fragmente einer hydroxylierten  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche.

Direkte  $\text{Si-Si}$ -Kontakte und Peroxid-Spezies konnten bereits anhand von Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) an Silicagläsern und anderen amorphen Formen von  $\text{SiO}_2$  nachgewiesen werden.<sup>[25]</sup> Isolierte Beispiele von Silaketonen ( $\text{Si=O}$ ) an Siliziumoxid-Oberflächen wurden bereits diskutiert, sind allerdings bis dato spektroskopisch nicht nachgewiesen worden.<sup>[26]</sup> BUNKER und Mitarbeitenden gelang es darüber hinaus, gespannte  $\text{Si}_2\text{O}_2$ -Ringfragmente nach Dehydroxylierung von Silicaoberflächen mittels IR-Spektroskopie zu detektieren.<sup>[27]</sup> In einer Folgearbeit gelang es GRABBE *et al.*, diese gespannten Vierringe als reaktive Zentren in Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Alkoholen und Silanolen zu identifizieren.<sup>[28]</sup> Unterstützende Beobachtungen wurden von SCHNÖCKEL *et al.* gemacht, die durch Matrix-Isolations-Spektroskopie bei der Reaktion von Silizium mit Sauerstoff neben molekularem  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  auch größer  $[\text{Si}_2\text{O}_2]_n$ -Stränge detektieren konnten.<sup>[29]</sup>

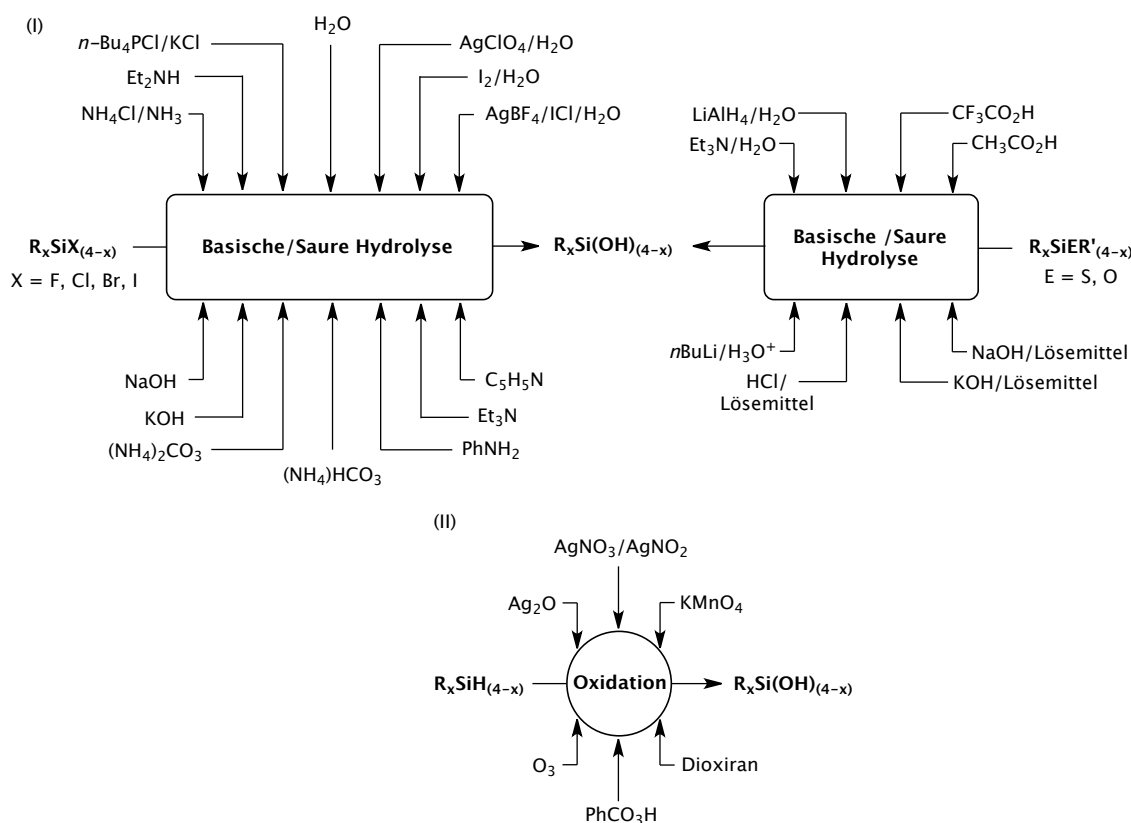
## 1.2 Organosiliziumverbindungen als Modellstrukturen oberflächennaher Si-OH-Gruppen

### 1.2.1 Darstellung von Organosilanolen



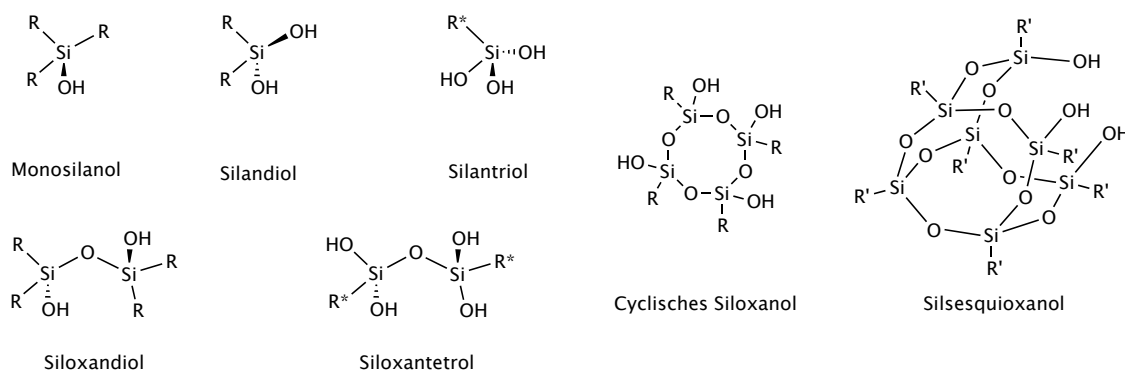
**Schema I.2:** Links: Formale Reaktionsgleichung der Bildung von Tetrachlorsilan ( $\text{SiCl}_4$ ) und Trichlorsilan ( $\text{SiHCl}_3$ ) durch Chlorwasserstoff auf Silizium; Rechts: Beispiele für metallvermittelte Funktionalisierungsreaktionen zu Organosilanen bzw. -halogensilanen.

Aufgrund der großen industriellen Bedeutung und des weitreichenden Einsatzfeldes von Silizium-Sauerstoff-basierenden Materialien, besteht ein großes Interesse an dem genaueren Verständnis von oberflächenbasierten Reaktionsprozessen der Verbindungen.<sup>[30]</sup> Um die Vorgänge an den chemisch aktiven Zentren exakter verstehen zu können, ist es förderlich, relevante Strukturmotive von einer Silicaoberfläche auf molekularer Ebene zu modellieren. Dazu wurden in der Vergangenheit zahlreiche DFT-gestützte Strukturmodelle berechnet, die im Einklang mit experimentell erhaltenen Daten zu amorphen Silicaoberflächen stehen.<sup>[31]</sup>



**Schema I.3:** Darstellung von Organosilanolen durch pH-abhängige Hydrolyse (I) oder Oxidation von Silanen (II).<sup>[32]</sup>

Die chemische Darstellung des Großteiles der molekularen Organosiliziumverbindungen basiert auf der metallvermittelten Umsetzung von Halogenalkanen, -alkenen oder -arylen mit einem halogenierten Silan wie beispielsweise  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{SiHCl}_3$ . Beide Halogensilane sind großtechnisch über die Chlorierung bzw. Hydrochlorierung von elementarem Silizium zugänglich (s. Schema I.2) und zählen heute zu den wichtigsten Ausgangsverbindungen der weltweiten Silizium-basierten Industrie.<sup>[20]</sup> Durch Einsatz der Halogensäuren HF, HBr und HI sind auf gleichem Weg die jeweils entsprechenden Halogensilane zugänglich. Zu den wichtigsten molekularen Silica-Modellverbindungen zählen zweifelsohne die Organosiloxane und -silanole.<sup>[32-33]</sup> Wie in Schema I.3 aufgezeigt wird, sind die Verbindungen über eine Reihe von Reaktionspfaden zugänglich. Dabei liegt fast immer eine pH-abhängige Hydrolyse eines Halogen- oder Alkoxysilans zugrunde. Alternativ sind diverse Silanole durch Oxidation des entsprechenden Organosilans zugänglich, wobei neben anorganischen Oxidationsmitteln auch eine Reihe von Übergangsmetall- und Organo-Katalysatoren bekannt sind.<sup>[32, 34]</sup>



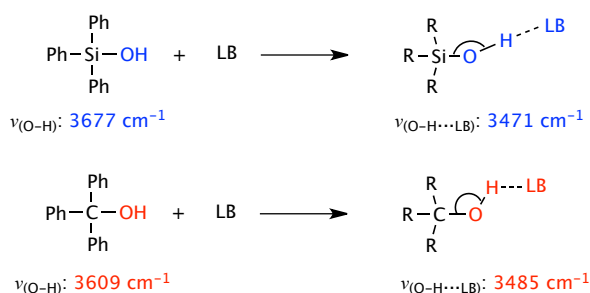
**Abbildung I.3:** Mögliche Klassen von Silizium-Sauerstoff-Organen als Modellverbindungen für Oberflächendefekte;

R = Alkyl, Aryl, Phenyl;<sup>[35]</sup> R\* = 2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-<sup>i</sup>Pr-6-Me-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,4,6-Me<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, <sup>t</sup>Bu, Neopentyl;<sup>[36]</sup> R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>, Ph, <sup>t</sup>Bu.<sup>[37]</sup>

Bereits Anfang der 1990er Jahre nutzten HRNCIR *et al.* molekulare Organosilanole um die Zusammenhänge von oberflächengebundenen Substraten an Silanolgruppen von Silica und Silicaten zu beschreiben. Dabei wurde erstmals anhand der molekularen Siliziumverbindungen Triphenylsilanol  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  und Tetraphenylsiloxandiol  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}(\text{OH})\text{SiPh}_2$  der Einfluss von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen von Silanolgruppen auf externe Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren erläutert.<sup>[38]</sup> Diese Arbeiten wurden später von LICKISS *et al.* aufgegriffen und um umfassende IR-spektroskopische Analysen zu donorgebundenen Silanolgruppen erweitert.<sup>[33a, 39]</sup> Neben diesen frühen Beispielen finden sich heute zahlreiche Studien zu zweifach substituierten Silandiolen ( $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ) (R = organischer Rest),<sup>[32-33]</sup> einfach substituierten Trisilanolen ( $\text{RSi}(\text{OH})_3$ )<sup>[32-33, 36g, 40]</sup> oder zu Siloxandiolen ( $\text{R}_2(\text{OH})\text{O}(\text{OH})\text{R}_2$ ),<sup>[33a]</sup> die als Modellverbindungen zu Silica-Strukturmotiven dargestellt und untersucht worden sind. Darüber hinaus verweisen einige Arbeiten auf die hohe Ähnlichkeit von teilweise kondensierten Silsesquioxanen mit Oberflächenstrukturen von Silica und Silikaten (s. Abbildung I.3).<sup>[37b, 37c, 41]</sup>

## 1.2.2 Acidität und Basizität von Organosilanolen

Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit sowie vergleichbaren Reaktivität zu den leichteren Homologen wurden Silanole in der Vergangenheit ihren entsprechenden Alkoholen gegenübergestellt und verglichen.<sup>[42]</sup> Anhand von äquimolaren Reaktionen mit Brønstedt-Basen konnte durch NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt werden, dass die Acidität der Silanolfunktionalitäten (Si-OH) die der sekundären oder tertiären Alkohole übersteigt (Arylsilanole > Alkylsilanole > Arylalkohole > Alkylalkohole).<sup>[33a, 43]</sup>



**Schema I.4:** Vergleich der Silanol-Basen-Wechselwirkung mit der Wechselwirkung Alkohol-Base anhand der O-H-Valenzschwingung in der IR-Spektroskopie; LB = Phenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH).<sup>[42a]</sup>

Bei der IR-spektroskopischen Analyse wurde zuerst die Bandenlage der freien O-H-Valenzschwingung gemessen und danach die Verschiebung nach Zugabe der Base ermittelt (s. Schema I.4). Wie anhand zahlreicher Beispiele gezeigt werden konnte, verschiebt sich die Energie der  $\nu(\text{O-H})$  durch intramolekulare Wechselwirkung mit einem Donormolekül in den längerwelligen Bereich.<sup>[35g, 35i, 44]</sup> Dieser Effekt lässt sich mit der Dämpfung der Valenzschwingung begründen, da addierende Schwingungsanteile des Donormoleküls entgegenwirken. Anschließend wurde die Energiedifferenz mit der Protonendonorstärke korreliert, wodurch sich die relative Acidität verschiedener Silanole zueinander ablesen lässt. In diesem Zusammenhang variiert die relative Aciditätsstärke der Silanole stark in Abhängigkeit von der Art ihrer Substituenten.<sup>[45]</sup> Dabei führen stärker elektronegative Substituenten zu einer Erhöhung der Acidität der Silanolgruppe und *vice versa*. Dieser Trend wurde später ebenfalls von FRANZ und Mitarbeitenden bei der Bestimmung von Gasphasenaciditäten an verschiedenen substituierten Silanolen, Silandiolen und Siloxandiolen im Vergleich zu Wasserstoff-verbrückten Alkoholen beobachtet.<sup>[46]</sup> Nach WEST *et al.* wurde die hohe Acidität durch die Überlappung eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffs mit einem unbesetztes 3p-Orbital am Silizium zu einer (p-d) $\pi$ -Bindung begründet, die maßgeblich zur Stabilisierung des resultierenden Anions (R<sub>3</sub>Si-O<sup>-</sup>) beitragen soll.<sup>[42a]</sup> Da diese Erklärung keine Grundlage für die vergleichsweise hohe Basenstärke der Silanole bietet und der Beitrag des 3p-Orbitals am Silizium gemäß späteren Berechnungen geringfügig ist, wird heute bevorzugt mit dem hohen ionischen Anteil der Si-O-Bindung (Orbitalmischung Si(3p) und C(2p) mit O(2p $\pi$ )) und der negativer Hyperkonjugation des p $\pi$ -Orbitals am Sauerstoff in ein unbesetztes  $\sigma^*$ -Orbital der Si-C-Bindung argumentiert.<sup>[47]</sup> Die relativ hohe Brønstedt-Säurestärke der Silanolgruppe macht die Substanzklasse der Organosilanole zusätzlich attraktiv im Einsatz als Wasserstoff-verbrückte Katalysatoren in der Organokatalyse. Hier konnte

bereits anhand diverser Beispiele eine hohe katalytische Aktivität von Organosilanolen in Protontransferreaktionen gezeigt werden.<sup>[48]</sup>

Neben einer erhöhten Acidität besitzen Silanole zusätzlich eine vergleichbar starke Basizität gegenüber ihren niederen Homologen.<sup>[42a]</sup> Bis heute gibt es nur wenige Arbeiten zu protonierten Silanolen,<sup>[49]</sup> darunter nur zwei isolierte molekulare Beispiele ( $\text{R}_3\text{Si}(\text{OH}_2)^+$ ;  $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ ,  $\text{R}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}$ ).<sup>[50]</sup> In einer DFT-Studie von 1997 beschrieb CYPRYK das ambidente Verhalten anhand von Wasserstoffbrückenbindungen bei Silanolen und Siloxandiolen, die einen kooperativen Einfluss auf die Stärke der Bindung haben. Demnach findet bei einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einer Silanolgruppe eines Siloxandiols und einem Protonenakzeptor ( $\text{H}_2\text{O}$ ) eine starke Delokalisierung der Elektronen der antibindenden O-Orbitale des Siloxansauerstoffatoms in das antibindende Si-O-Orbital des Wasserstoff-verbrückten Silanolsauerstoffs statt, was zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Silanolsauerstoffatom und somit zur Verstärkung der Basizität führt. In Konsequenz konnte dadurch die erhöhte Tendenz zur Bildung von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen von und zu Silanolgruppen beobachtet werden.<sup>[51]</sup> Aufgrund der großen Bedeutung und des starken Einflusses von Wasserstoffbrückenbindungen auf das Reaktionsverhalten von Silanolen, soll diese Thematik im folgenden Abschnitt eingehender diskutiert werden.

### 1.2.3 Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in Organosilanolen

Die für Silanole im Allgemeinen bedeutendste Wechselwirkung ist die über Wasserstoffbrückenbindungen. Diese stellen die fundamentalste stabilisierende Wechselwirkung in der Natur dar und sind damit maßgeblich am Aufbau sowohl in Lebewesen als auch in anorganischer Materie beteiligt.<sup>[52]</sup> Die heute allgemein gültige Definition nach IUPAC entspricht einer verallgemeinerten Zusammenfassung eines sehr komplexes Phänomens:<sup>[53]</sup>

*„The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment  $X\text{--}H$  in which  $X$  is more electronegative than  $H$ , and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation.”*

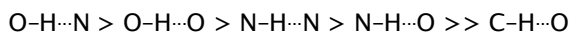
Darüber hinaus werden Wasserstoffbrückenbindungen heute als starke (elektrostatisch und in einigen Beispielen partiell kovalent), mittelstarke (mehrheitlich elektrostatisch) sowie schwache (dispersiv) Wechselwirkungen verstanden, die durch ihre Bindungsenergien, Dissotiationsenthalpien sowie durch die Bindungsabstände der Protonendonor- bzw. Protonenakzeptor-Wechselwirkung charakterisiert sind.<sup>[52c]</sup> Die theoretische Definition besagt weiter, dass Wasserstoffbrückenbindungen in Abhängigkeit des Donors ( $X$ ) und Akzeptors ( $Y$ ) stark in ihrer Stärke und Orientierung variieren können.<sup>[54]</sup>

$X\text{--}H\cdots Y$		$X = \text{Donor}$ $Y = \text{Akzeptor}$				
$[\text{F--H--F}]^-$	$[\text{H}_2\text{O--H--OH}_2]^+$	$\text{NH}_4^+\cdots\text{OH}_2$	$\text{H}_3\text{SiOH}\cdots\text{OH}_2$	$\text{HOH}\cdots\text{OH}_2$	$\text{H}_3\text{COH}\cdots\text{OH}_2$	$\text{H}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$
39 kcal mol <sup>-1</sup>	33 kcal mol <sup>-1</sup>	19 kcal mol <sup>-1</sup>	7 kcal mol <sup>-1</sup>	5 kcal mol <sup>-1</sup>	4 kcal mol <sup>-1</sup>	0.3 kcal mol <sup>-1</sup>

**Abbildung I.4:** Ausgesuchte Beispiele von Wasserstoffbrückenbindungen und ihre berechneten Wasserstoffbrückenbindungsenergien in optimierter Geometrie.<sup>[51, 55]</sup>

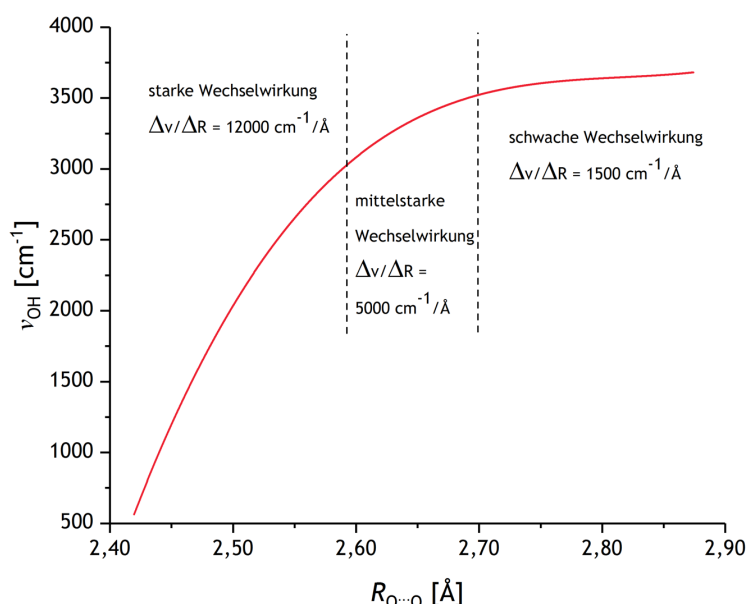


Die Energien von Wasserstoffbrückenbindungen variieren stark und reichen von  $39 \text{ kcal mol}^{-1}$  im symmetrischen Bifluorid-Anion ( $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$ ) bis zu  $< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$  für sehr schwache H- $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Wechselwirkungen wie beispielsweise in Methanhydrat ( $\text{CH}_4 \cdots \text{OH}_2$ ).<sup>[55a, 55f]</sup> Für  $\text{H}_2\text{O}$ -gebundene Silanole konnten Bindungsenergien um  $7 \text{ kcal mol}^{-1}$  für Modellverbindungen in der Gasphase berechnet werden.<sup>[51]</sup> Darüber hinaus wurden Wasserstoffbrückenbindungen an Silica-Modellstrukturen mit und ohne Interaktion von Substratmolekülen an der Oberfläche untersucht, wobei durch bestehende Wechselwirkung zu den Substraten eine Verstärkung der Wasserstoffbrückenbindungen detektiert werden konnte.<sup>[56]</sup> Zahlreiche molekulare Organo(mono-, di- oder tri-)silanole sowie Siloxandiole neigen ebenfalls zu intra- oder intermolekularen Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen, was auf den ambiphilen Charakter der Silanolfunktion zurückzuführen ist (s. Abschnitt 1.2.2).<sup>[32-33, 36g]</sup> Dabei fungieren die Silanolfunktionen sowohl als Wasserstoffbrückendonoren als auch als -akzeptoren (s. a. Abbildung I.7). Neben der NMR-Spektroskopie<sup>[57]</sup> stellen schwingungsspektroskopische Methoden wie IR- und Raman-Spektroskopie nützliche Werkzeuge bei der Analytik und Charakterisierung von Wasserstoffbrückenbindungen von Silanolen in Lösung und im Festkörper dar.<sup>[42b, 58]</sup> Neben einer Vielzahl an IR-spektroskopischen Untersuchungen zu Silanolverbindungen gibt es eine Reihe von Studien, die sich explizit mit der Interaktion von Organosilanolverbindungen mit Akzeptor- und Donormolekülen beschäftigen.<sup>[45]</sup> Dabei ist vor allem die Wechselwirkung Sauerstoff- und Stickstoff-basierender Akzeptoren relevant, da diese Verbindungen starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Häufig diskutierte Typen von Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung I.5 dargestellt.<sup>[52b]</sup> Dabei ist die Säurestärke des Donors jeweils an die Basenstärke des Akzeptors gekoppelt.



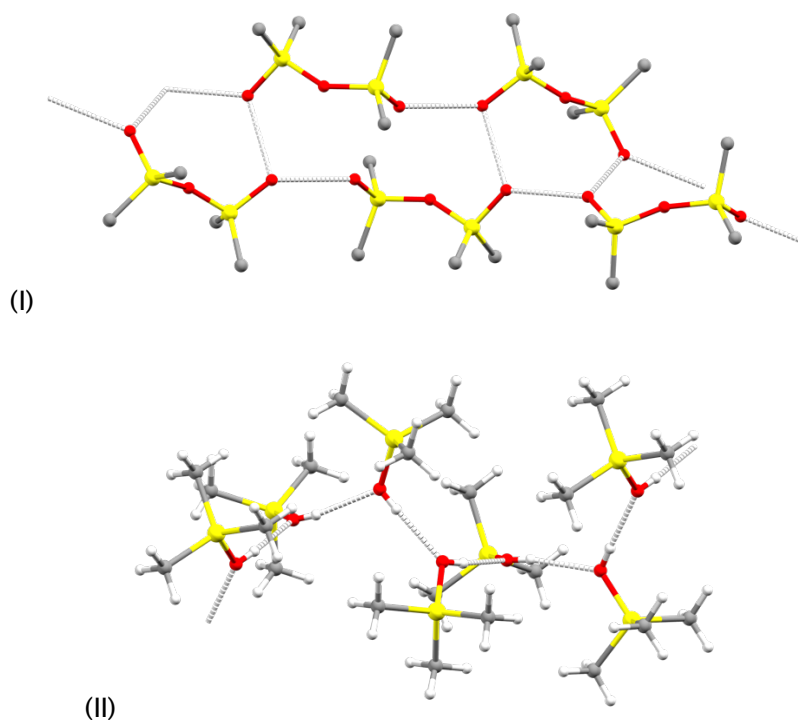
**Abbildung I.5:** Stärke von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in Abhängigkeit von Donor und Akzeptor.<sup>[52b]</sup>

NOVAK und LIBOWITZKY korrelierten die energetische Lage der O–H-Valenzschwingungsbanden mit dem Abstand der Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren (O, N), wodurch sich eine qualitative Aussage über die Stärke der Wechselwirkung treffen lässt.<sup>[52a, 59]</sup> Abbildung I.6 fasst die gesammelten und erweiterten Datensätze von Wasserstoffbrückenbindungen in Feststoffen und Mineralien grafisch zusammen und ermöglicht eine denkbare Klassifizierung von Wasserstoffbrückenbindungen in starke, mittelstarke und schwache Wechselwirkungen.<sup>[60]</sup>



**Abbildung I.6:** Abhängigkeit der Streckschwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{OH}}$  mit den  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Bindungsabständen am Beispiel von  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  verbrückten Wasserstoffbrückenbindungen. Die Trendkurve entspricht den experimentellen Befunden.<sup>[60]</sup>

Neben der Schwingungsspektroskopie zählt die Einkristalldiffraktometrie zu den wichtigsten Charakterisierungsmethoden von Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper. Wie am Beispiel der beiden Molekülstrukturen von Tetraphenylsiloxandiol (I,  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}(\text{OH})\text{SiPh}_2$ ) und Trimethylsilanol (II,  $\text{CH}_3\text{SiOH}$ ) im Festkörper ersichtlich wird, führt die ambiphile Natur der Silanolgruppe zur Ausbildung von Wasserstoff-verbrückten Ketten oder Netzstrukturen.<sup>[35d, 61]</sup>



**Abbildung I.7:** Ausschnitt aus den Molekülstrukturen im Festkörper von Tetraphenylsiloxandiol  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}(\text{OH})\text{SiPh}_2$  (I)<sup>[35d]</sup> und Trimethylsilanol  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  (II)<sup>[61]</sup> als Beispiele für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper. Die Phenylringe in (I) wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet; Si = gelb, O = rot, C = grau, H = weiß.

---

Wie bereits eingangs erläutert, liefert der Donor-Akzeptor-Bindungsabstand einer Wasserstoffbrückenbindung zusätzlich wichtige Auskunft über die Stärke und somit über den Charakter der selbigen. Neben den Bindungsabständen, lassen sich auf diese Weise zusätzliche strukturelle Parameter wie Bindungswinkel oder Koordinationszahlen von Silanolen bestimmen. So konnte bereits eine große Zahl unterschiedlich substituierter Silanole mit verschiedenen Arten von Wasserstoffbrückenbindungen (inter- als auch intramolekular), mithilfe der Röntgenstrukturanalyse identifiziert und analysiert werden.<sup>[33a, 36g]</sup>

Die hier vorgestellten Analysemethoden zur Klassifizierung von Silanol-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen sind bis heute von elementarer Bedeutung und wurden auch im Rahmen der im Folgenden vorgestellten Arbeit implementiert und angewendet.

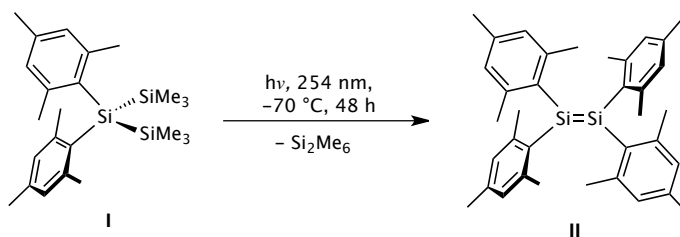


# II Oxygenierung und Hydrolyse von Organodisilenen

## 2.1 Kenntnisstand

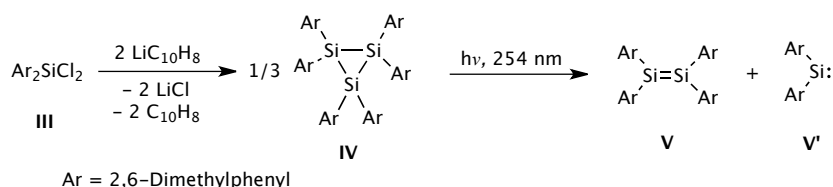
### 2.1.1 Die Si=Si-Doppelbindung: Darstellung und Eigenschaften von Organodisilenen

Die Existenz einer den Alkenen ( $>C=C<$ ) analogen, isolierbaren Si=Si-Doppelbindung wurde lange Zeit aufgrund der „Doppelbindungsregel“ für unmöglich gehalten. Demnach sind Elemente mit der Hauptquantenzahl  $\geq 3$  aufgrund der starken Pauli-Abstoßung der Innerschalenelektronen nicht in der Lage Mehrfachbindungen auszubilden.<sup>[62]</sup> Folglich galten sie lange Zeit als postulierte Reaktionsintermediate deren spektroskopischer Nachweis zunächst nur auf indirektem Weg zugänglich war.<sup>[63]</sup> Im Jahr 1981 gelang es erstmals WEST und Mitarbeitenden ein bei Raumtemperatur stabiles Disilen – das Tetramesityldisilen (**II**) – zu isolieren und zu charakterisieren.<sup>[64]</sup> Die Darstellung des sterisch abgeschirmten Disilens gelang durch Bestrahlung des Dimesityltrisilanvorläufers mit UV-Strahlung bei tiefen Temperaturen (s. Schema II.1). Die photochemische Bestrahlung von geringer sterisch anspruchsvollen Trisilanen führte stattdessen nur zur Bildung von Polyorganosilanen  $(R_2Si-)_n$ .



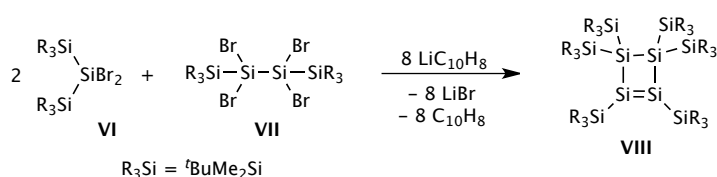
**Schema II.1:** Darstellung des ersten bei Raumtemperatur handhabbaren Disilens Tetramesityldisilen (**I**).<sup>[64]</sup>

Infolgedessen gelang es unterschiedlich substituierte Organodisilene ( $R_2Si=SiR_2$ ) auf verschiedenen Reaktionswegen darzustellen und anschließend zu charakterisieren.<sup>[65]</sup> Das erste cyclische Trisilan wurde durch reduktive Dehalogenierung des entsprechenden Alkyl-/Aryldihalogensilans **III** von MASAMUNE *et al.* dargestellt, das in Folge durch UV-Bestrahlung zu dem Disilen **V** und dem freien Silylen **V'** disproportionierte (s. Schema II.2).<sup>[66]</sup>



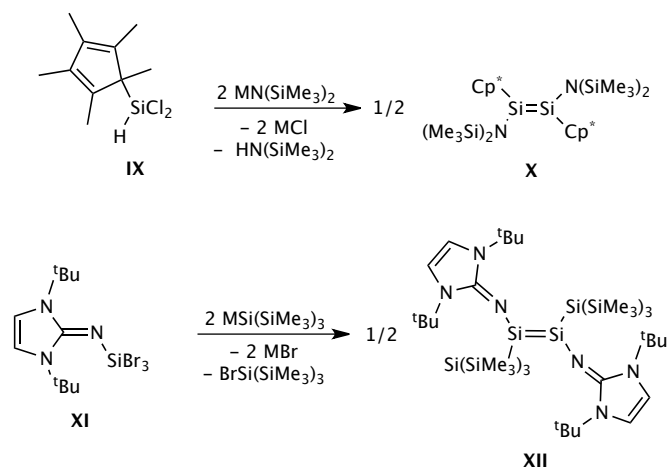
**Schema II.2:** Reduktive Dehalogenierung von Diaryldichlorsilan **III** zu dem Trisilan **IV** und anschließende Photolyse zu dem Disilen **V** und dem Silylen **V'**.<sup>[66]</sup>

Sind die organischen Reste des Halogensilans von ausreichend großer sterischer Abschirmung, können diverse Disilene auch auf direktem Weg durch reduktive Dehalogenierung mit Alkalimetallen oder Alkalimetallnaphthaliden ( $\text{MC}_{10}\text{H}_8$ ,  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) erhalten werden.<sup>[65, 67]</sup> Als ein prominentes Beispiel kann hier das erste stabile cyclische Disilen genannt werden, das 1996 von KIRA *et al.* vorgestellt wurde (s. Schema II.3).<sup>[68]</sup>



**Schema II.3:** Darstellung des ersten cyclischen Disilens: Cyclotetrasilens **VIII**.<sup>[68]</sup>

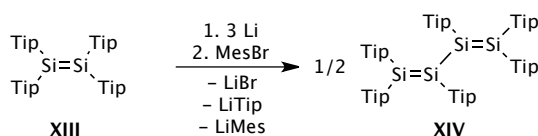
Eine in jüngerer Vergangenheit publizierte Synthesemethode zur Darstellung von Si=Si-Doppelbindungen ist die der Metathese, bei der ein Organohalogenasilan mit den Alkalisalzen eines sterisch anspruchsvollen Metallamids oder Metallsilanids ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) unter Bildung eines Disilens umgesetzt wird (s. Schema II.4).<sup>[69]</sup>



**Schema II.4:** Darstellung der Disilene **X**<sup>[69a]</sup> und **XII**<sup>[69b]</sup> über Metathesereaktionen mit Halogenasilanen;  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$ .

Neben den hier vorgestellten Beispielen wurden im Verlauf der vergangenen 30 Jahren zahlreiche unterschiedlich substituierte acyclische und cyclische Disilene dargestellt und charakterisiert.<sup>[65, 67c, 70]</sup>

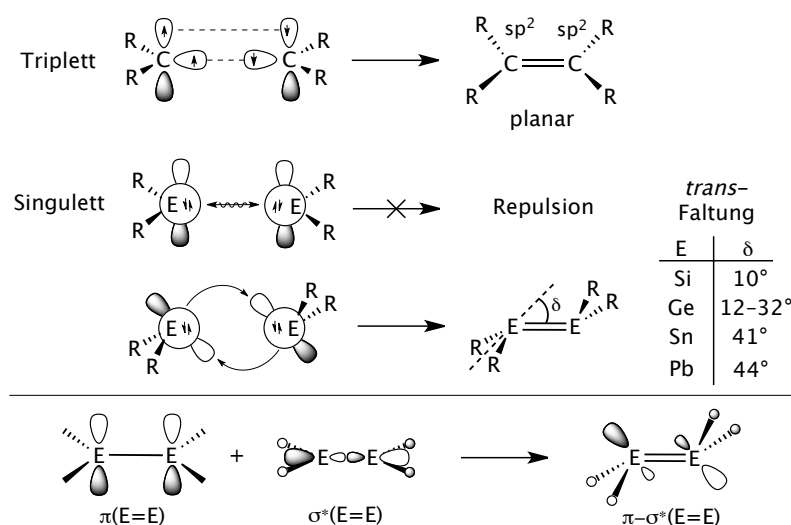
In jüngster Zeit liegt das Augenmerk jedoch auf der Erforschung konjugierter Disilene bzw. der Funktionalisierung von Disilenen.<sup>[71]</sup> Das erste publizierte Beispiel konjugierter Disilene ist das Hexa(2,4,6-isopropylphenyl)tetrasilabuta-1,3-dien **XIV** welches 1997 von WEIDENBRUCH *et al.* vorgestellt wurde.<sup>[72]</sup> Dieses konnte ausgehend von dem Tetra(isopropylphenyl)disilen zunächst mit elementarem Lithium lithiiert werden und in einer zweiten Stufe in Gegenwart von Mesitylbromid zu dem konjugierten Silabuta-1,3-dien und Mesityllithium umgesetzt werden (s. Schema II.5).



**Schema II.5:** Synthese des konjugierten Disilens **XIV**,<sup>[72]</sup> Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl.

Darüber hinaus besteht in den letzten Jahren ein reges Interesse an der Entwicklung größerer homomals auch heteronuklearer Siliziumcluster (Silicoide), die durch ungesättigte Element-Element-Bindungen gekennzeichnet sind.<sup>[73]</sup>

Im Vergleich zu Kohlenstoff ist Silizium nicht in der Lage, eine „klassische“ Doppelbindung auf Basis stabiler  $sp^2$ -Hybridorbitale aus der Kombination zweier Triplett-Carbene/Silacarbene auszubilden. Zwei Singulett-SiR<sub>2</sub>-Einheiten können jedoch nach Umorientierung zu einer „nichtklassischen Doppelbindung“ kombiniert werden. Dabei überlappt das freie Elektronenpaar  $n$  mit  $s$ -Orbital-Charakter eines ER<sub>2</sub>-Fragments mit einem unbesetzten  $p_\pi$ -Orbital eines zweiten ER<sub>2</sub>-Fragments.<sup>[74]</sup> Dieses Verhalten lässt sich analog bei den schwereren Homologen der 14. Hauptgruppe (Ge, Sn, Pb) beobachten, das mit zunehmenden Atomradien und Ladungen zu einer immer stärker werdenden *trans*-Faltung der organischen Liganden im Verhältnis zu den E=E-Doppelbindungen führt (s. a. Abbildung II.1).



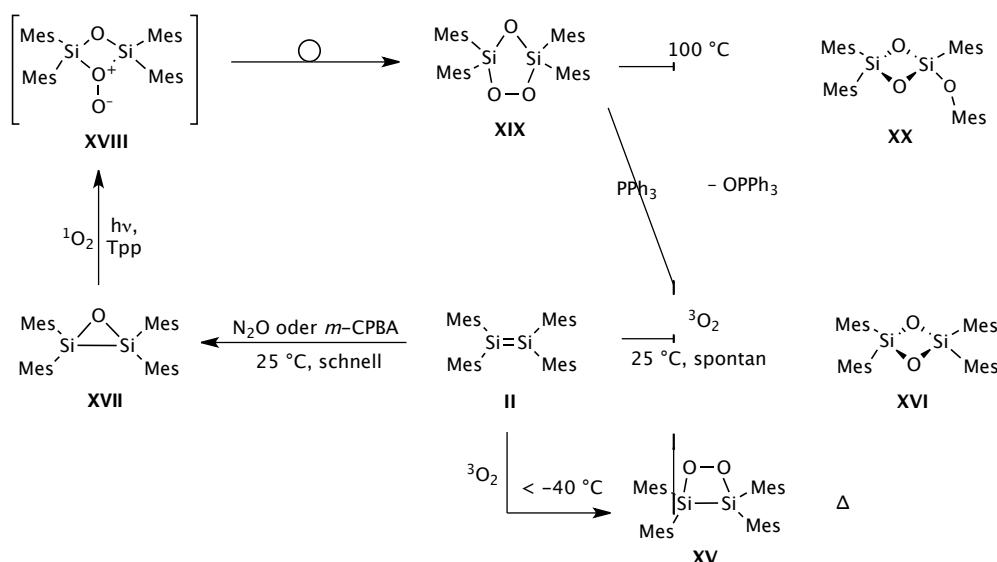
**Abbildung II.1:** Oben: Vergleich der Bildung und Eigenschaften der Element-Element-Doppelbindungen der 14. Hauptgruppe;<sup>[75]</sup> Unten: Ausbildung der *trans*-Faltung der E=E-Doppelbindung durch Überlappung der  $\pi$ - und  $\sigma^*$ -Orbitale.<sup>[76]</sup>

Aufgrund des „weichen“ Doppelbindungscharakters (erhöhte Flexibilität, *trans*-Faltung) der Disilene sind Deformation und außergewöhnliche Anordnung der Moleküle im Festkörper keine Seltenheit. Entsprechend sind Disilene mit Faltungswinkel von  $\delta = 0\text{--}14^\circ$  möglich.<sup>[77]</sup> Darüber hinaus wurde gezeigt, dass elektronenakzeptierende Substituenten wie F, OH oder NH<sub>2</sub> zu einer Erhöhung der Singulett-Triplett-Lücke ( $\Delta E_{ST}$ ) führen und zusätzlich den Grad der  $\pi$ - $\sigma^*$ -Orbitalüberlappung der Si–Si-Bindung erhöhen (s. a. Abbildung II.1). Die Folge sind eine stärker ausgeprägte *trans*-Faltung und die Schwächung der Element-Element-Doppelbindung.<sup>[78]</sup> Umgekehrt führen elektronendonierende Reste (z. B. BR<sub>2</sub>, SiR<sub>3</sub>) zu einer Verringerung der  $\Delta E_{ST}$  und tragen dadurch zu einem verminderten *trans*-Faltungswinkel bei.<sup>[76a, 78b, 79]</sup> Infolgedessen führt dieser Einfluss zur Verstärkung der Si=Si-Doppelbindung, wie es beispielsweise für das planare Disilen (H<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Si=Si(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> berechnet wurde.<sup>[80]</sup> Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit der  $\pi$ -Bindung zu einer verstärkten asymmetrischen elektronischen Verteilung entlang der Si–Si-Bindung führt, was in der starken Entschirmung der Si-Kerne im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum resultiert.<sup>[80–81]</sup> In Konsequenz erscheinen die <sup>29</sup>Si-NMR Signale von Disilenen in Abhängigkeit ihrer Substituenten weit tieffeldverschoben im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum ( $\delta = 53.4\text{--}167.4$  ppm).<sup>[82]</sup> Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit den bisher bekannten Reaktivitätsstudien von Disilenen gegenüber Oxygenierungsmitteln und Wasser.

### 2.1.2 Reaktivität von Silizium-Doppelbindungen gegenüber Oxygenierungsmitteln

Entgegen der Mehrheit der ungesättigten Alkene reagieren nahezu alle Disilene spontan mit Oxygenierungsmitteln wie Triplett-Sauerstoff (<sup>3</sup>O<sub>2</sub>) unter Ausbildung einer sehr stabilen Silizium-Sauerstoff-Einfachbindung.<sup>[70b, 83]</sup> So zeigte das erste stabile Disilen Tetramesityldisilen **II** spontane Reaktion mit Luftsauerstoff bei Raumtemperatur zu dem Oxygenierungsprodukt Tetramesitylcyclodisiloxan **XVI** (s. Schema II.6).<sup>[64, 84]</sup> Wird die selbe Reaktion bei Temperaturen unter  $-40^\circ\text{C}$  durchgeführt, kann das *side-on* [2+2]-Cycloadditionsprodukt 1,2-Disiladioxetan **XV** in quantitativer Umsetzung isoliert werden. Erst bei Temperaturen oberhalb von  $-40^\circ\text{C}$  findet die intramolekulare Umlagerung zu dem Cyclodisiloxan **XVI** statt.<sup>[85]</sup> Während die Isolierung und Charakterisierung diverser Cyclodisiloxane bereits Anfang der 1980er Jahre gelang, konnte das erste monooxygenierte Disilen erst 1987 durch WEST *et al.* dargestellt werden. Dabei wurde das Disilen **II** einer N<sub>2</sub>O-Atmosphäre ausgesetzt, das zur quantitativen Bildung des Silaepoxids **XVII** führte.<sup>[86]</sup> Nur wenige Jahre später gelang der selben Arbeitsgruppe die Synthese des Silaepoxids **XVII** ausgehend auch mit stöchiometrischen Mengen *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) in Lösung.<sup>[87]</sup>

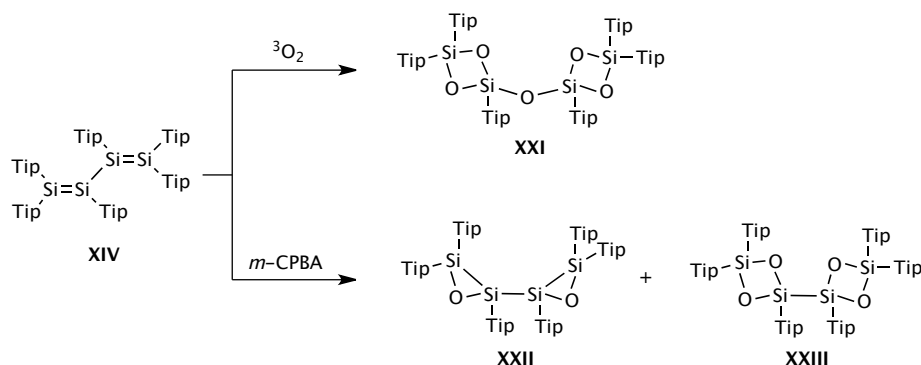




**Schema II.6:** Darstellungswege literaturbekannter Oxygenierungsprodukte von Tetramesityldisilen **II**.<sup>[88]</sup>  
 TPP = Tetraphenylporphyrin, *m*-CPBA = *meta*-Chlorperbenzoesäure.

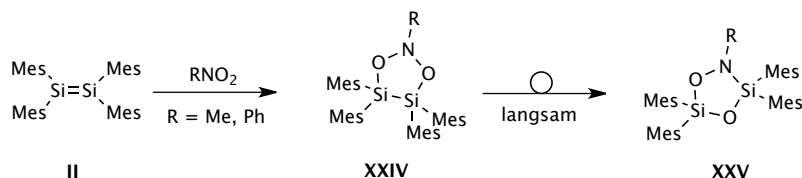
Im Jahr 1990 untersuchte die Arbeitsgruppe um ANDO die Folgereaktionen von Cyclosiloxanen kleiner Ringgröße mit sterisch anspruchsvollen Substituenten gegenüber Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ).<sup>[88]</sup> Singulett-Sauerstoff besitzt gegenüber Triplett-Sauerstoff zwei spinungepaarte Elektronen und stellt somit eine energetisch angeregte Spezies des Disauerstoffs dar. Experimentell wurde  $^1\text{O}_2$  von der Arbeitsgruppe aus  $^3\text{O}_2$  *in situ* durch UV-Licht Bestrahlung in Gegenwart des Sensibilisators Tetraphenylporphyrin (TTP) erzeugt und direkt mit dem Silaepoxid **XVII** umgesetzt. Dabei wurde zunächst die Bildung des Intermediates **XVIII** postuliert, wonach das Disauerstoffmolekül in die Si-Si-Einfachbindung insertiert. Erst im Folgeschritt findet eine Umlagerung zu dem 1,2,4,3,5-Trioxadisilolan **XIX** statt, das isoliert und charakterisiert werden konnte. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass bei Temperaturen jenseits 100 °C eine Umlagerung des 1,2,4,3,5-Trioxadisilolans **XIX** zu dem mesityloxysubstituierten Cyclodisiloxan **XX** geschieht. Des Weiteren wurde demonstriert, dass das 1,2,4,3,5-Trioxadisilolan **XIX** in Gegenwart von Sauerstoffakzeptoren wie  $\text{PPh}_3$  zu dem Cyclodisiloxan **XVI** deoxygeniert werden kann.

Eine vergleichbare Reaktivität konnte später für das konjugierte Disilen Tetrasila-1,3-butadien **XIV** beobachtet werden (s. Schema II.7).<sup>[89]</sup> In Gegenwart von  $^3\text{O}_2$  war hier die Bildung des Sauerstoffverbrückten Dicyclodisiloxans **XXI** zu beobachten. Wurde statt molekularem Sauerstoff die organische Persäure *m*-CPBA als Oxidationsmittel eingesetzt, fand die gezielte Oxygenierung der Doppelbindungen zu dem Tetrasiladiepoxyd **XXII** und dem Dicyclodisiloxan **XXIII** statt.



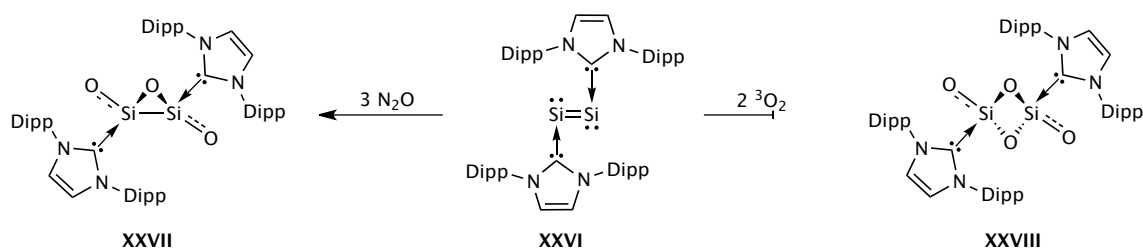
**Schema II.7:** Oxygenierung des Tetrasila-1,3-butadiens **XXIV** zu den Oxygenierungsprodukten **XXI**, **XXII** und **XXIII**; [90] Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl.

In jüngeren Arbeiten gelang es beispielsweise der Arbeitsgruppe um BAINES Nitromethan und -benzol selektiv in die Si=Si-Doppelbindung von Tetramesityldisilen (**II**) zu insertieren. Dabei konnten zunächst die entsprechenden [3+2]-Cycloadditionsprodukte **XXIV** nachgewiesen werden, die in Folge durch langsame Isomerisierung zu den thermodynamisch stabileren 1,4,2,3,5-Dioxazadisilolidinringen **XXV** umlagern. [91]



**Schema II.8:** Reaktionsweg der [3+2]-Cycloaddition von Tetramesityldisilen (**II**) mit Nitromethan und -Benzol zu **XXIV** und **XXV** nach Isomerisierung; [91] Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

Durch Oxygenierung des durch sterisch anspruchsvolle NHC-Liganden (*N*-heterocyclisches Carben) stabilisierten Disiliziums **XXVI** gelang es der Arbeitsgruppe um ROBINSON kürzlich, zwei seltene Beispiele von isolierten SiO<sub>2</sub>- bzw. SiO-Einheiten zu synthetisieren. [92] Wie in Schema II.9 abgebildet reagiert das Disilizium **XXVI** in Gegenwart dreier Äquivalente an N<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur zu einem NHC-stabilisierten Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fragment **XXVII**, das auch als Addukt aus einem Molekül Siliziummonoxid (SiO) mit einem Molekül Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) interpretiert werden kann. Wurde **XXVI** in Gegenwart von zwei Äquivalenten Tripletsauerstoff umgesetzt so konnte das formale Siliziumdioxid-Dimer **XXVIII** (Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) erhalten werden. Dabei verhindert die Anwesenheit der raumgreifenden Carbenliganden die Oligomerisierung zu größeren Si-O-Fragmenten oder Clusterbildung.

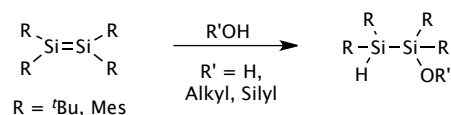


**Schema II.9:** Synthese der molekularen Siliziumoxid-Carben Verbindungen **XXVII** und **XXVIII**; [92] Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

### 2.1.3 Hydrolysereaktionen von Silizium-Silizium-Doppelbindungen und Silizium-Sauerstoff-Bindungen

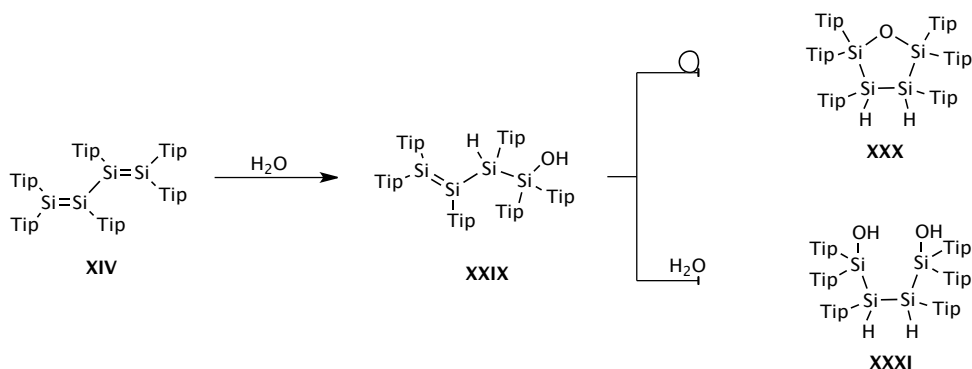
Die Mehrheit der Organosilene reagieren in Gegenwart von Wasser, Alkoholen oder Silanolen unter 1,2-Addition des jeweiligen Substrates an die Si=Si-Doppelbindung. [83] Dabei ist die

Reaktionsgeschwindigkeit signifikant höher als bei vergleichbaren Reaktionen der niederen Homologen (Alkenen).<sup>[93]</sup> Auf diese Weise sind durch Hydrolyse Disilane und durch Alkoholyse entsprechende Alkoxydisilane zugänglich (s. Schema II.10).<sup>[94]</sup> Mehrheitlich sind diese Produkte stabil, sodass nur in seltenen Fällen Kondensationsreaktionen der Silanolgruppen beobachtet werden konnten. Es gilt an dieser Stelle zu erwähnen, dass bis zum heutigen Zeitpunkt kein literaturbekanntes Beispiel für die Umsetzung von Silanolen mit Disilenen zu Siloxydisilanen existiert.



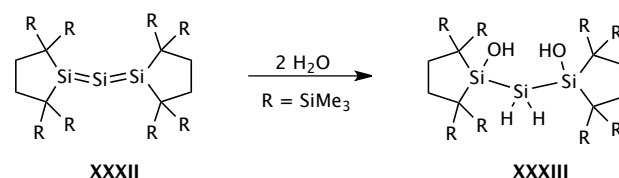
**Schema II.10:** Allgemeine Reaktionsgleichung der Hydrolyse von Si=Si-Doppelbindungen mit Wasser, Alkoholen bzw. Silanolen.<sup>[83]</sup>

Im Vergleich zur Addition von H<sub>2</sub>O an diverse Disilene erfolgte die Hydrolyse des konjugierten Disilens **XIV** schrittweise und regioselektiv (s. Schema II.11). In Gegenwart stöchiometrischer Mengen Wasser wurde die Hydrolyse nur einer Doppelbindung zu dem Silanol **XXIX** beobachtet. Erst in einem darauf folgenden Schritt konnte die intramolekulare Additionsreaktion der Silanolgruppe an die verbliebene Doppelbindung zu dem cyclischen Si<sub>4</sub>O-Derivat **XXX** beobachtet werden. Stehen dem konjugierten Disilen zwei Äquivalente H<sub>2</sub>O zur Verfügung, wurde die direkte Bildung des Tetrasilan-1,4-diols **XXXI** beobachtet.<sup>[90]</sup>



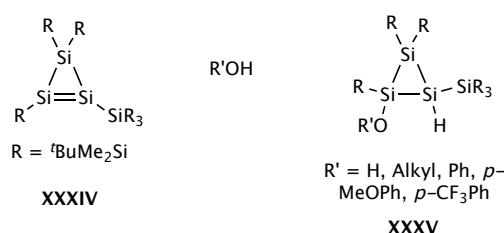
**Schema II.11:** Hydrolyse des konjugierten Disilenes **XIV** in Abhängigkeit stöchiometrischer Mengen H<sub>2</sub>O zu den Verbindungen **XXIX** und **XXX** bzw. **XXXI**.<sup>[90]</sup> Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl.

Analog dazu zeigte das von KIRA *et al.* synthetisierte Trisilaallen **XXXII** eine ähnliche Reaktivität gegenüber zwei Äquivalenten von H<sub>2</sub>O. Anstatt Kondensation zu dem viergliedrigen Si<sub>3</sub>O-Siloxan zu beobachten, konnte bedingt durch die starren Substituenten der endständigen Siliziumatome das Trisilan-1,3-diol **XXXIII** isoliert werden (s. Schema II.12).<sup>[95]</sup>



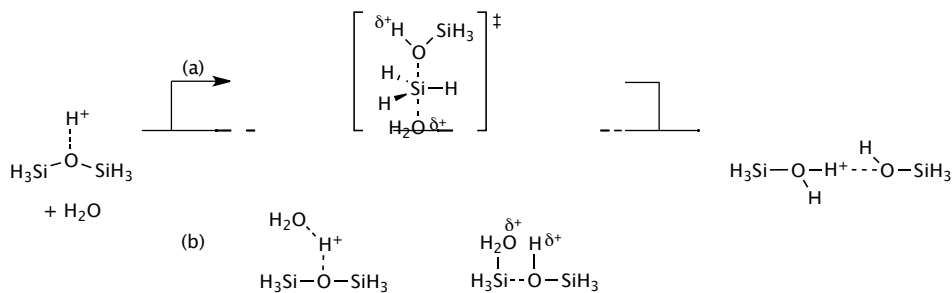
**Schema II.12:** Hydrolyse des Trisilaallens **XXXII** zu dem Trisilan-1,3-diol **XXXIII**.<sup>[95]</sup>

Am Beispiel des asymmetrisch substituierten Cyclotrisilens **XXXIV** konnte gezeigt werden, dass bei der Umsetzung mit Wasser und verschiedenen Alkoholen immer die *anti*-Additionsprodukte **XXXV** bevorzugt gebildet werden (s. Schema II.13). Dabei befindet sich die Hydroxyl- bzw. Alkoxygruppe immer am sterisch weniger gehinderten Siliziumatom des Disilens. Die Regioselektivität der Alkohole stand dabei in keinem Zusammenhang mit ihrem Substitutionsmuster.<sup>[96]</sup>



**Schema II.13:** Hydrolyse und Alkoholyse des Cyclotrisilens **XXXIV** zu den *anti*-Additionsprodukten **XXXV**.<sup>[96]</sup>

Die bisher vorgestellten Reaktionsbeispiele konnten einen umfassenden Überblick über die Chemie von unterschiedlich substituierten Disilenen gegenüber Wasser und Alkoholen geben. Im Anschluss werden bisherige Untersuchungen zur Reaktivität von Organosiloxanen in Hydrolysereaktionen vorgestellt. In Anbetracht der Bedeutung der Kondensationsreaktion von Silanolen zu Siloxanen, wurden innerhalb der letzten 70 Jahre vergleichsweise wenige Studien, die sich detailliert mit der Hydrolyse der Silizium-Sauerstoff-Bindung beschäftigen, publiziert. Zu den früheren Veröffentlichungen gehört die Arbeit von NOLL, der die Hydrolyse von unterschiedlich substituierten Organocyclosiloxanen verschiedener Ringgrößen untersucht und dokumentiert hat.<sup>[97]</sup> Darin wurde erstmals die Rolle des pH-Wertes bei der Spaltung von Si–O–Si-Bindung erläutert und ein Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Siloxanen postuliert. Mehrere Dekaden später wurden die experimentellen Beobachtungen von CYPRIK und APELOIG wieder aufgegriffen und mittels DFT-Berechnungen gestützt.<sup>[98]</sup> Dabei wird vor allem die Rolle der Säurekatalyse hervorgehoben, da die Protonierung des Siloxans bereits zuvor als Initiationsschritt der Hydrolysereaktion postuliert wurde.<sup>[99]</sup> Schema II.14 zeigt die zwei favorisierten Reaktionswege der säurekatalysierten Hydrolyse am Beispiel von Disiloxan  $\text{H}_3\text{Si–O–SiH}_3$  auf. Dabei führt der Reaktionspfad (a) zu der Bildung eines penta-koordinierten Silans über Koordination eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls an ein negativ polarisiertes Siliziumatom als Übergangszustand, während bei dem Reaktionsweg (b) initial eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der protonierten Siloxanspezies und einem Wassermolekül ausgebildet wird. Beide Wege führen letztendlich zur Spaltung einer Si–O-Bindung und Ausbildung zweier Moleküle Silanol. Zusätzlich führt die Säurekatalyse zu einer drastischen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der neutralen Hydrolyse von Siloxanen.<sup>[98]</sup>



**Schema II.14:** DFT-postulierte Mechanismen der  $H^+$ -katalysierten Hydrolyse von Disiloxan  $H_3Si-O-SiH_3$  zu Monosilanol  $H_3SiOH$ .<sup>[98]</sup>

Die Hydrolyse von Organosiloxanen wurde nur anhand weniger Verbindungen experimentell untersucht (vgl. NOLL *et al.*).<sup>[97]</sup> Darüber hinaus hat sich die Arbeitsgruppe um BRINKER Ende der 1980er Jahre intensiv mit dem Verständnis von Hydrolyse und Kondensation von Siloxanen und Silanolen beschäftigt.<sup>[100]</sup> Dabei konnte sie die experimentellen Erkenntnisse der Vorarbeiten bestätigen und so beispielsweise die Ringöffnung von Silsequioxanen durch saure Hydrolyse beschreiben.<sup>[100]</sup> Weiterhin beschränkte sich die Forschung der Hydrolyse von Siloxanen auf anwendungsbezogene Beispiele z. B. in Hydraulikflüssigkeiten<sup>[101]</sup> oder in Polymeren als Oberflächenbeschichtung.<sup>[102]</sup> Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass ein eingehendes Verständnis der Reaktion von Siloxanen gegenüber Hydrolyse (pH-abhängig/-unabhängig) besteht, jedoch nur wenige konkrete Literaturbeispiele zu mechanistischen Studien existieren. Im Folgenden wird der erste Teil der im Rahmen der Promotion erarbeiteten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

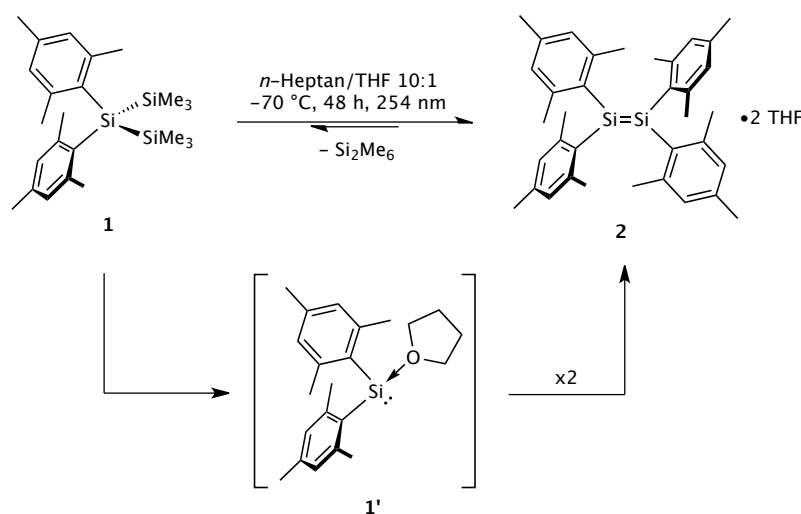
## 2.2 Zielstellung

Der erste Abschnitt der hier vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Synthese von subvalenten Siliziumverbindungen und deren Reaktivität gegenüber verschiedenen Oxygenierungsmitteln. Im Folgenden sollen die erhaltenen molekularen Verbindungen hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens gegenüber verschiedenen Verbundgrößen von Wasser (Cluster, molekulares  $\text{H}_2\text{O}$ ) untersucht werden. Dabei wird das Ziel verfolgt, einen tiefgreifenden Einblick in die chemische Wechselwirkung von Silanolen und  $\text{H}_2\text{O}$  zu erhalten. Insbesondere die Rolle der zwischenmolekularen Wechselwirkungen soll in diesem Kapitel besonders beleuchtet werden. Der Untersuchungsradius soll dabei nicht auf Eigenschaften und Reaktionsverhalten in Lösung beschränkt bleiben, sondern ebenfalls nach Möglichkeit auch die Festkörper- und Gasphaseneigenschaften umfassen. Die so erhaltenen analytischen Daten dienen darüber hinaus als Vergleichsgrundlage für die bekannter molekularer- als auch Festkörpersiliziumverbindungen wie beispielsweise Silica. Neben der Darstellung von Tetramesitylsiloxandiol als Modellverbindung sollen anschließend weitere, unterschiedlich substituierte Siloxandiole dargestellt und deren Reaktivität verglichen werden. Im letzten Abschnitts sollen zusätzliche Untersuchungen zu dem Hydrolyseverhalten subvalenter Siliziumverbindungen weitere Erkenntnisse über deren Reaktivität und Stabilität liefern. Dafür werden zunächst weitere Modellverbindungen synthetisiert und deren Eigenschaften mit den vorherigen gegenübergestellt und diskutiert.

## 2.3 Ergebnisse und Diskussion

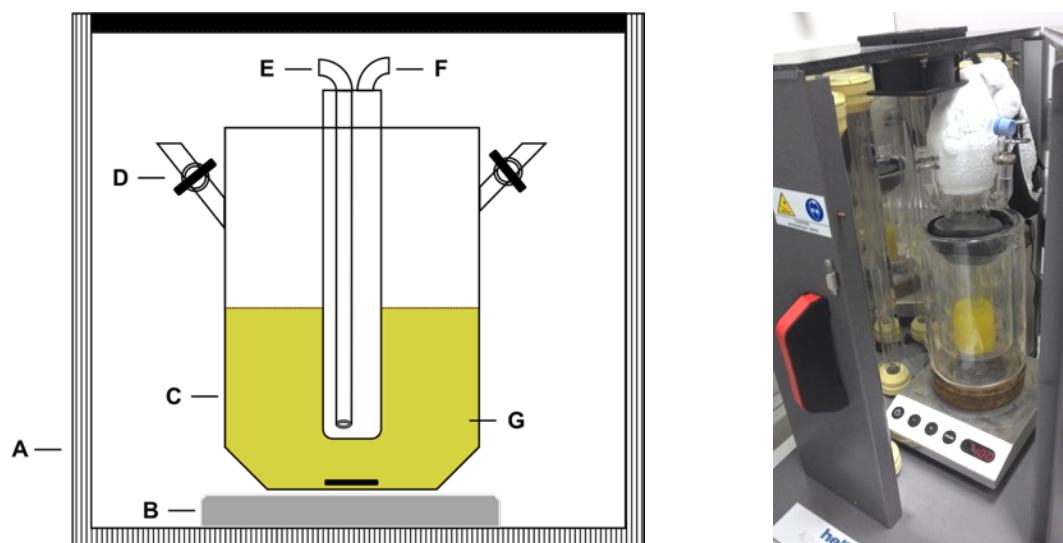
### 2.3.1 Synthese und Reaktivität von Tetramesityldisilen (2)

Wie bereits eingangs beschrieben, wurde Tetramesityldisilen 1981 von WEST und Mitarbeitenden als erstes stabiles Disilen isoliert.<sup>[64]</sup> Bereits damals erfolgte die Synthese ausgehend von 2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan **1** über die photolytische Bindungsspaltung der labilen Si-Si-Einfachbindung, unter Bildung von Hexamethyldisilan und einem Äquivalent Dimesitylsilylen, das zum thermodynamisch stabileren Tetramesityldisilen **2** dimerisiert (s. Schema II.15).



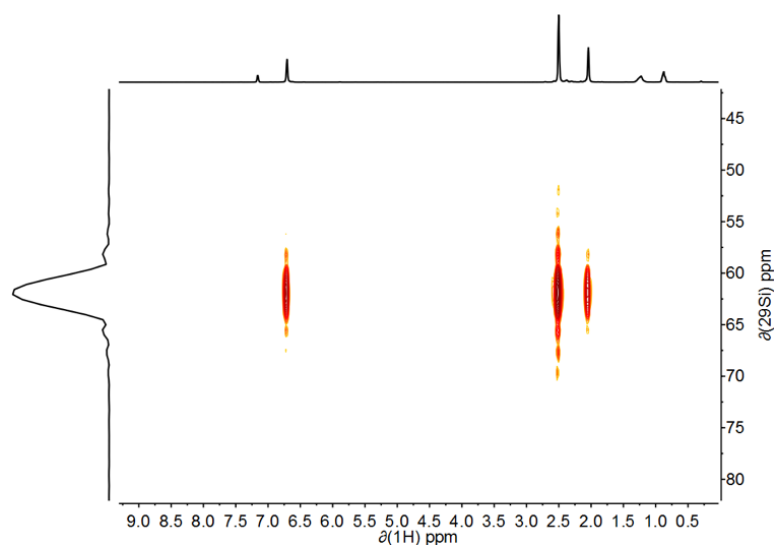
**Schema II.15:** Synthese von Tetramesityldisilen **2** durch photolytische Spaltung von **1** zu dem Silylen **1'** und anschließender Dimerisierung.<sup>[64]</sup>

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde zunächst die Synthese der Ausgangsverbindung **1** optimiert, sodass eine erhöhte Ausbeute von 72 % zugänglich war. Für die im Folgenden beschriebene photolytische Umsetzung des Trisilans **1** zum gewünschten Disilen werden UV-Lampen mit einem Emissionsmaximum bei  $\lambda = 254\text{ nm}$  benötigt, was wiederum aus spektroskopischen Vorarbeiten der Gruppen WEST und NAUMANN (Universität Köln) hervorgeht.<sup>[103]</sup> Nach eingehenden Untersuchungen stellte sich ein Rayonett-UV-Reaktor der Firma Helios Italquarz mit einer Strahlungsleistung von zehn Niederdruck-UV-Lampen als geeignete Strahlungsquelle heraus. Um sowohl die vorliegende Gleichgewichtsreaktion zu beeinflussen als auch die Bildung von Nebenprodukten zu unterdrücken, muss die Bestrahlung bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  und bei maximaler Bestrahlungsintensität durchgeführt werden. Um die Reaktionsbedingungen zu erfüllen, wurde ein Quarzglas Reaktionsgefäß entwickelt, das während der Reaktion mittels eines Kühlfingers und verbundenem Kryostaten temperiert werden kann (s. Abbildung II.2).



**Abbildung II.2:** Schematische Darstellung (links) und Abbild des Photoreaktors (rechts); A: UV-Reaktor mit zehn Niederdruck-UV-Lampen, B: Magnetprürplatte mit Prürfisch, C: Quarzglas-Reaktionsgefäß, D: Hahn zur Befüllung, E und F: Ein- und Auslass des Kältemittels am Prüfring, G: Reaktionslösung.

Verglichen mit einer externen Kühlung (Kältebad) leistet die interne Kühlung eine geringere Wärmeabfuhr, ermöglicht allerdings eine effizientere äußere Bestrahlung der Reaktionslösung. Nach mehr als zwei Tagen Bestrahlungszeit konnte kein Fortschritt der Reaktion mehr im  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum beobachtet werden. Nach Extraktion und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird das THF-Solvat des Tetramesityldisilens **2** als intensiv gelber Feststoff isoliert und NMR spektroskopisch charakterisiert (s. Abbildung II.3). Die erhaltene  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne erscheint übereinstimmend mit der Literatur stark tieffeldverschoben bei  $\delta = 64.2 \text{ ppm}$ .<sup>[64]</sup> Mit der optimierten Synthese von **2** wurde so ein wichtiges Edukt zugänglich, das als Ausgangsmaterial für nachfolgende Oxygenierungs- und Hydrolysereaktionen verwendet werden wurde. Letztere werden in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt und ausführlich diskutiert.

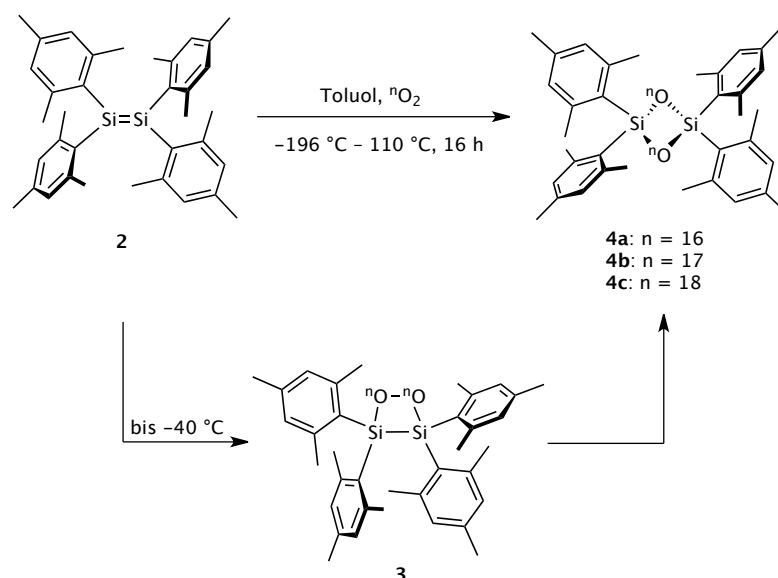


**Abbildung II.3:**  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum von Tetramesityldisilen **2**.



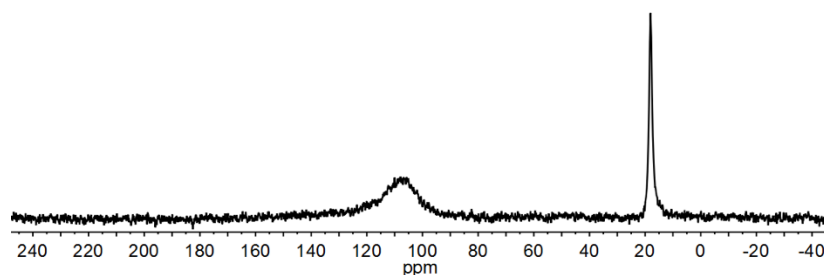
### 2.3.2 Reaktivität von Tetramesityldisilen gegenüber Oxygenierungsmitteln

Die Arbeitsgruppe um WEST beschäftigte sich bereits kurze Zeit nach der Entdeckung von Tetramesityldisilen mit dessen Reaktivität. Unter zahllosen Beispielreaktionen wurde hierbei auch die Reaktivität gegenüber Tripletsauerstoff ( $^3\text{O}_2$ ) und anderen Oxygenierungsmitteln wie  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  sowie organischen Persäuren untersucht.<sup>[84]</sup> Die gezielte Oxidation des Disilens mit Disauerstoff bei tiefen Temperaturen liefert zunächst das [2+2]-Cycloadditionsprodukt 3,3,4,4-Tetramesityl-1,2,3,4-dioxadisiletane **3**, das durch Erwärmen ( $T > -40\text{ }^\circ\text{C}$ ) zum thermodynamisch stabileren Tetramesityl-1,3-cyclosiloxan **4a** umlagert (s. Schema II.16).<sup>[85]</sup>



**Schema II.16:** Oxygenierung von Tetramesityldisilen mit  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{17}\text{O}_2$  sowie  $^{18}\text{O}_2$  zu den entsprechenden 1,3-Tetramesitylcyclodisiloxanen **4a**, **4b** und **4c**.

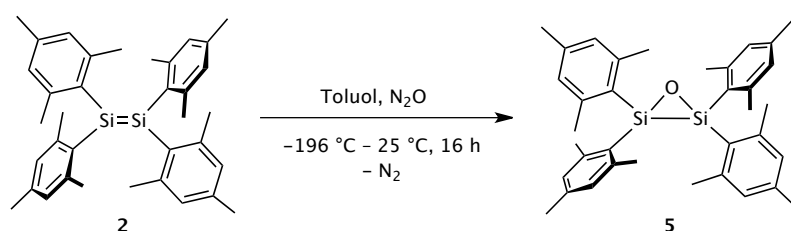
Zuvor beschriebenen röntgenkristallographischen Untersuchungen zufolge, weist der O–Si–O-Bindungswinkel von **4a**  $94^\circ$  und der Si–O–Si-Bindungswinkel nur  $86^\circ$  auf. In Kombination mit den kurzen mittleren Si–O-Bindungslängen von  $1.69\text{ \AA}$  zeigt sich das Ausmaß der Ringspannung, die auf diesem System lastet.<sup>[84]</sup> Diese Faktoren weisen auf eine erhöhte Reaktivität der Verbindung hin, die nur durch die sterische Abschirmung der Mesitylliganden kontrolliert wird. Genau aus diesem Grund ist das Cyclodisiloxan **4a** ideal geeignet, um die Reaktivität von Defektstrukturen an Silicat-Oberflächen zu modellieren. Durch geringfügige Modifikation des in der Literatur beschriebenen Syntheseprozesses sowie dem Einsatz von  $^{17}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -markiertem Disauerstoff ( $\text{O}_2$ ) konnten die Cyclodisiloxane **4a**, **4b** und **4c** in guten Ausbeuten isoliert werden. Im  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum der Verbindungen bestätigt ein charakteristisches Signal bei  $\delta = -3.7\text{ ppm}$  in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne die Bildungen des cyclischen Siloxanes.<sup>[104]</sup> Mithilfe des  $^{17}\text{O}$ -markierten Isotopologes **4b** gelang zudem die Aufnahme eines  $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung (s. Abbildung II.4).



**Abbildung II.4:**  $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4b** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ; Resonanz des Lösemittels bei  $\delta = 18$  ppm.

Das  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signal des cyclischen Siloxans **4b** erscheint als stark verbreitertes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 108$  ppm. Die deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber literaturbekannten Siloxanen ( $\Delta\delta = 80$  ppm) ist auf die gespannte Struktur des Vierrings zurückzuführen und bestätigt zusätzlich die vorgeschlagene Struktur in Lösung.<sup>[105]</sup> Ferner von Mitarbeitern der AG Kaupp (TU Berlin) durchgeführte DFT-Rechnungen für die NMR-Verschiebung, postulieren einen Wert von  $\delta = 109$  ppm für die Verbindung und untermauern somit die experimentelle Beobachtung.<sup>[106]</sup> Entgegen der Erwartung weist das ATR-IR-Spektrum der  $^{18}\text{O}$ -isotopologen Verbindung **4c** eine charakteristische Si–O–Si Streckschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1083\text{ cm}^{-1}$  auf, die nur geringfügig von der Bandenlage der nicht markierten Verbindung **4a** abweicht. Die zusätzliche Aufnahme von hochauflösenden ESI-MS-Spektren aller Isotopologe von **4a** (**4b**, **4c**) bestätigt darüber hinaus die erfolgreiche Darstellung.

Wird Tetramesityldisilen einer  $\text{N}_2\text{O}$  Atmosphäre ausgesetzt und langsam erwärmt, reagiert es nach WEST *et al.* unter Bildung des Tetramesityloxadisilirans **5** (s. Schema II.17).<sup>[86]</sup> Analog zu dem Dioxygenierungsprodukt **4a**, liegt das Silaepoxid als farbloser Feststoff in isolierter Form vor.



**Schema II.17:** Monooxygenierung von Tetramesityldisilen mit Distickstoffmonoxid zu Tetramesityloxadisiliran **5**.<sup>[86]</sup>

Das  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum von **5** weist eine chemische Verschiebung von  $\delta = -27.3$  ppm in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne auf und ist somit gegenüber der chemischen Verschiebung der Ausgangsverbindung um  $\Delta\delta = 91$  ppm hochfeldverschoben.

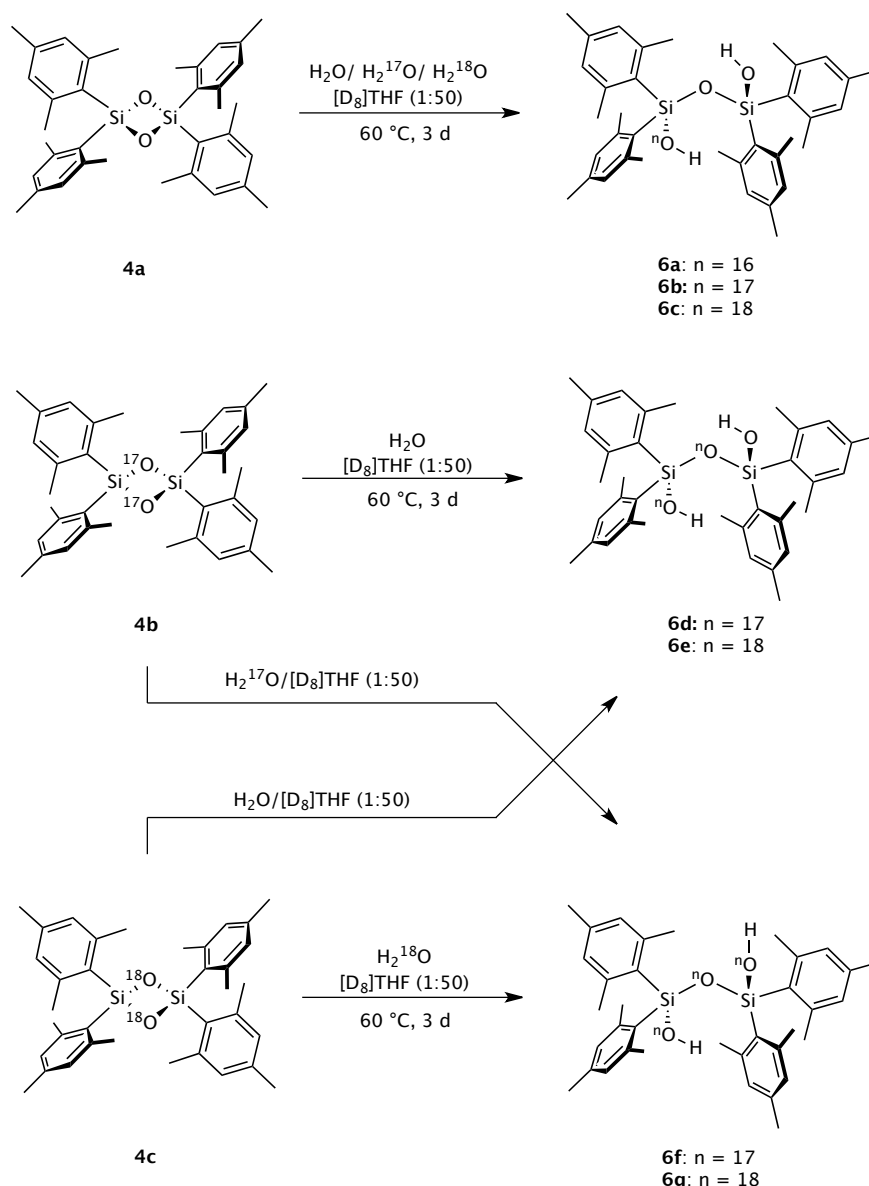
Mit den beiden Verbindungen **4a** sowie **5** und dessen Isotopopologe stehen zwei molekulare Silizium-Sauerstoff-Ringsysteme zur Verfügung, die als Modellverbindungen für dehydroxylierte Zentren an Silica-Oberflächen dargestellt geeignet sind.<sup>[27-28]</sup> Im Folgenden werden die Studien zur Hydrolyse der Silizium-Sauerstoff-Verbindungen vorgestellt und eingehend diskutiert.

### 2.3.3 Hydrolyse- und Kondensationsverhalten der cyclischen Siloxane

Zur Durchführung der Hydrolyse- und Kondensationsstudien der zuvor dargestellten Organosiloxane wurden verschiedene Reaktionsstrategien in Betracht gezogen. So wurde beispielsweise bei der eingesetzten Wassermenge differenziert, ob überschüssige oder äquimolare Äquivalente zum Einsatz kommen sollten. Darüber hinaus weist Wasser in verschiedenen organischen Medien unterschiedliche Strukturen auf, was sich wiederum stark auf seine Reaktivität auswirken kann.<sup>[107]</sup> Hier unterscheidet man aggregiertes Wasser in organischen Lösemitteln von solvatisiertem Wasser, das sowohl als Monomer als auch in größeren Verbänden (Clustern) vorliegen kann.<sup>[108]</sup> Weiter kann H<sub>2</sub>O auch in molekularer Form als so genanntes gebundenes Wasser wie beispielsweise als Kristallwasser (Hydratwasser) in Mineralien oder als Lewis-Säure-Base-Addukt wie in H<sub>2</sub>O·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht werden.<sup>[109]</sup> Eine dritte Option ist die Bildung von stöchiometrischen Mengen H<sub>2</sub>O durch eine zuvor ablaufende Reaktion (*in situ*-Bildung). Bei solchen *in situ* ablaufenden Reaktionen äquimolarer Mengen Wasser sind deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber großen Wasserclustern (bulk) zu erwarten, da nur kleine Wasserstoff-verbrückte Aggregate in Lösung vorliegen.<sup>[108b, 110]</sup> Ein Nachteil solcher Parallelreaktionen liegt in der Anwesenheit der „Trägersubstanz“, die anschließend wieder aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muss. In den folgenden Durchführungen werden unterschiedliche Herangehensweisen vorgestellt, wobei primär der Fokus auf der Reaktivität der Siloxane gegenüber aggregiertem Wasser in Lösung gilt.

### 2.3.4 Reaktionsverhalten in Lösung

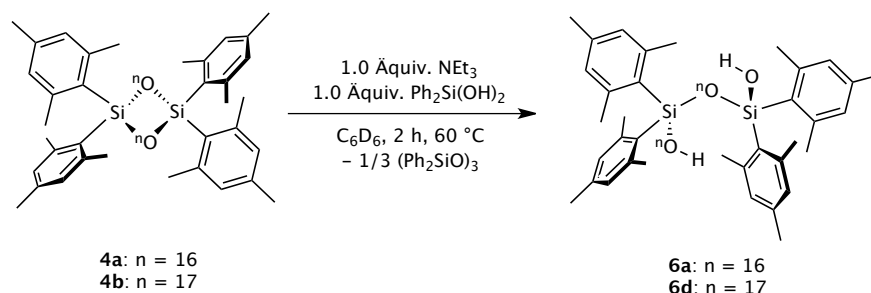
Anders als von der Arbeitsgruppe um WEST postuliert, reagiert das cyclische Siloxan **4a** in Gegenwart eines Überschusses H<sub>2</sub>O nach drei Tagen bei 60 °C nur im polaren Lösungsmittel THF quantitativ zu dem Ringöffnungsprodukt Tetramesitylsiloxandiol **6a**. Weder stöchiometrische Mengen H<sub>2</sub>O in THF, noch ein Überschuss H<sub>2</sub>O in Benzol zeigen Reaktivität gegenüber der Ausgangsverbindung **4a**. Das gebildete Produkt konnte als farbloser Feststoff isoliert werden und verhält sich inert gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit, da auch nach längerem Lagern unter atmosphärischen Bedingungen keine chemischen Veränderungen detektiert wurden. Durch Verwendung der isotopologen cyclischen Siloxane **4a**, **4b** und **4c** in Verbindung mit den Isotopologen von Wasser (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub><sup>17</sup>O und H<sub>2</sub><sup>18</sup>O) waren sechs isotopologe Tetramesitylsiloxandiole (**6b**, **6c**, **6d**, **6e**, **6f**, **6g**) zugänglich (s. Schema II.18).



**Schema II.18:** Hydrolytische Ringöffnungsreaktionen aller isotopenmarkierten Siloxane zu den entsprechenden Siloxandiolen **6a-g**.

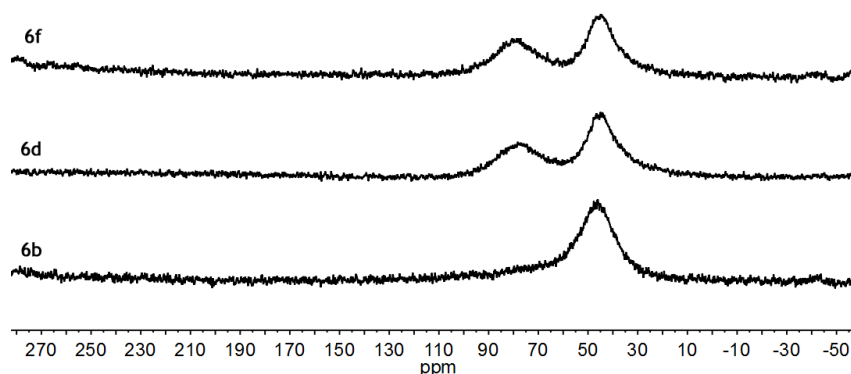
Sämtliche so erhaltenen isotopomere Siloxandiole wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert und zeigten jeweils ein Signal im  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum bei  $\delta = -37.5$  ppm für beide vierfach koordinierten Siliziumatome in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ . Das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen zeigt für die magnetisch und chemisch äquivalenten Mesitylprotonen jeweils drei Signalsätze sowie ein charakteristisches Singulett bei  $\delta = 5.90$  ppm für die beiden Hydroxylgruppen. Ähnliche chemische Verschiebungen terminaler Si-OH Gruppen wurden bereits für organische Silanole in polaren Lösungsmitteln detektiert und sind ein starker Indikator für die Existenz inter- oder intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[32-33]</sup> Alle chemischen Verschiebungen konnten zusätzlich anhand von DFT-Rechnungen bestätigt werden.<sup>[106]</sup> Ein bei 60 °C aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum derselben Lösung zeigte zusätzlich eine Hochfeldverschiebung des Hydroxyl-Protonensignals um  $\Delta\delta = 0.40$  ppm, was auf einen entropiebedingten Rückgang der Wasserstoffbrückenanteile zurückzuführen ist. Lässt man mithilfe einer parallel ablaufenden Reaktion äquimolare Mengen Wasser *in situ* generieren, ist

das Siloxandiol unter wesentlich milderen Reaktionsbedingungen auch in Benzol zugänglich (s. Schema II.19). Ermöglicht wird dies mithilfe der basenkatalysierten Kondensation von Diphenylsilandiol zu dem entsprechenden Cyclohexaphenylsiloxan. Das bei der Kondensation gebildete molekulare Wasser dient hierbei als stöchiometrischer Reaktand. In Gegenwart des Tetramesityldisiloxans, erfolgt umgehend die Addition des *in situ* gebildeten H<sub>2</sub>O unter schneller Bildung des gewünschten Diols. Wird hingegen das Disiloxan **4a** nur in Gegenwart von Wasser und stöchiometrischen Mengen NEt<sub>3</sub> in Benzol erwärmt, ist nach über 24 Stunden noch keine vollständige Umsetzung erkennbar.



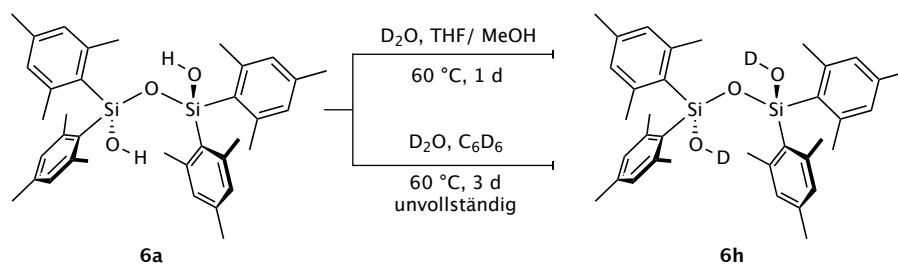
**Schema II.19:** Optimierte Synthese von Tetramesitylsiloxandiol **6a** durch basenkatalysierte Umsetzung von **4a** mit Ph<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> in Benzol.

Zur weiteren Strukturaufklärung in Lösung wurden die <sup>17</sup>O{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der <sup>17</sup>O-Isotopologen **6b**, **6d** und **6f** aufgenommen. Die einfach markierte Verbindung **6b** zeigt ein stark verbreitertes Singulett der Silanolgruppe bei  $\delta = 47$  ppm. Wie in Abbildung II.5 gut erkennbar ist, wird dieses Signale exakt in den NMR-Spektren der zwei- und dreifach markierten Verbindungen **6d** und **6f** reproduziert. Das Sauerstoffatom des Siloxan-Rückgrats liefert für beide Verbindungen ein stark verbreitertes Signal bei  $\delta = 86$  bzw. 84 ppm. Die gemessenen chemischen Verschiebungen stehen im Einklang mit Messwerten vergleichbarer literaturbekannter Siloxane und Silanole.<sup>[105, 111]</sup> Die Unterscheidbarkeit der chemisch inäquivalenten Sauerstoffatome im <sup>17</sup>O{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum lässt darauf schließen, dass kein Austausch der Sauerstoffatome in Lösung stattfindet. Zusätzlich wurden auch hier alle detektierten <sup>17</sup>O-NMR-Verschiebungen mit den von der AG Kaupp (TU Berlin) DFT-berechneten Verschiebungen verglichen und konnten durch sehr hohe Übereinstimmung gestützt werden.<sup>[106]</sup>



**Abbildung II.5:** Relativer Vergleich der <sup>17</sup>O{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der <sup>17</sup>O-markierten Siloxandiole **6b** (u.), **6d** (m.) und **6f** (o.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 25 °C.

Um allgemein den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf das Siloxandiol in Lösung besser verstehen zu können, wurde die Messung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wiederholt. In diesem Fall erscheint ein nur sehr schwaches und stark hochfeldverschobenes Signal für die Hydroxylprotonen bei  $\delta = 2.42$  ppm. Es ist anzunehmen, dass ein schneller Austausch der Hydroxylprotonen, beispielsweise mittels intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, für diesen Effekt verantwortlich ist. Wird nun eine äquimolare Menge THF zur Reaktionslösung gegeben, kann eine Verschiebung des OH-Signals zu niedrigerem Feld ( $\Delta\delta = 0.97$  ppm) beobachtet werden. Die Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen erfolgt folglich nur in Gegenwart geeigneter Donormoleküle wie THF, da im Kontrast dazu keine Interaktion zwischen **6a** und unpolare Substraten wie Diethylether in einer  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung beobachtbar war. Werden hingegen die dreifach markierten Siloxandiole **6f** und **6g** für 72 Stunden in Gegenwart eines Überschusses  $\text{H}_2\text{O}$  unter Rückfluss gekocht, kann anhand von anschließend durchgeführten NMR-spektroskopischen bzw. ESI-MS-spektrometrischen Messungen keine strukturelle Änderung nachgewiesen werden. Diese Erkenntnis ändert sich auch nicht nach Zugabe verschiedener nicht-nukleophiler Basen. Es findet somit kein expliziter Austausch (Scrambling) der markierten bzw. unmarkierten Sauerstoffatome statt. Um die Silanol-Wasser-Interaktion in Lösung weiter zu untersuchen, wurde das Siloxandiol mit einem Überschuss  $\text{D}_2\text{O}$  versetzt und für drei Tage refluxiert (s. Schema II.20). Während erneut in Benzol als Reaktionsmedium kein vollständiger H/D-Austausch detektiert wurde, erfolgte der Austausch in THF oder Methanol quantitativ zu **6h** nach einem Tag Reaktionszeit bei  $60^\circ\text{C}$ . Anhand eines aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnte der Austausch der OH-Protonen bestätigt werden. Zusätzlich dazu belegt das entsprechende ESI-MS-Spektrum die Massenzunahme durch den Einbau zweier Deuteriumatome. Diese Erkenntnisse sind weitere Indikatoren für die starke Polaritätsabhängigkeit der Reaktivität des Siloxandiole in Lösung und fordern zusätzliche, weiterführende Untersuchungen.

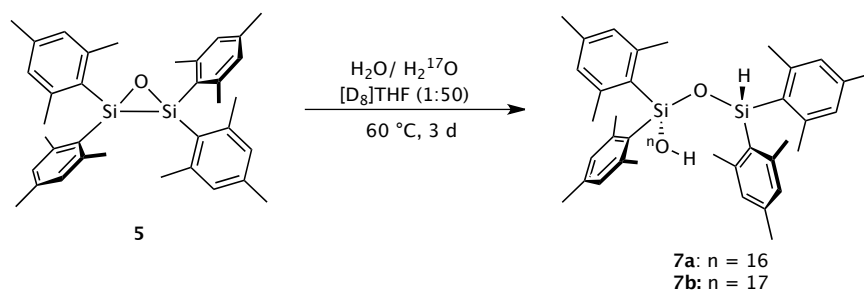


**Schema II.20:** Lösungsmittelabhängiger H/D-Austausch von Tetramesitylsiloxandiol **6a** mit  $\text{D}_2\text{O}$  unter Bildung von **6h**.

Überraschenderweise verhält sich das Siloxandiol **6a** inert in Kondensationsreaktionen. So zeigten milde Methoden wie das Erhitzen in Gegenwart von getrocknetem Molsieb als Wasserfänger keine Veränderung der chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Wurde das Siloxandiol mit einem geringen Überschuss  $\text{NaOH}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ /THF erhitzt, zeigte sich erst nach einigen Tagen die Bildung eines neuen Produktes im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, das dem cyclischen Kondensationsprodukt von **6a** und einer Dimethylsiloxangruppe des vorhandenen Schliffettes zugeordnet werden konnte. Auch in Gegenwart von Diphenylsilandiol und  $\text{LiOH}$  als Base wurde nach langer Reaktionszeit nur das Kondensationsprodukt  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$  isoliert. In einem anderen Experiment

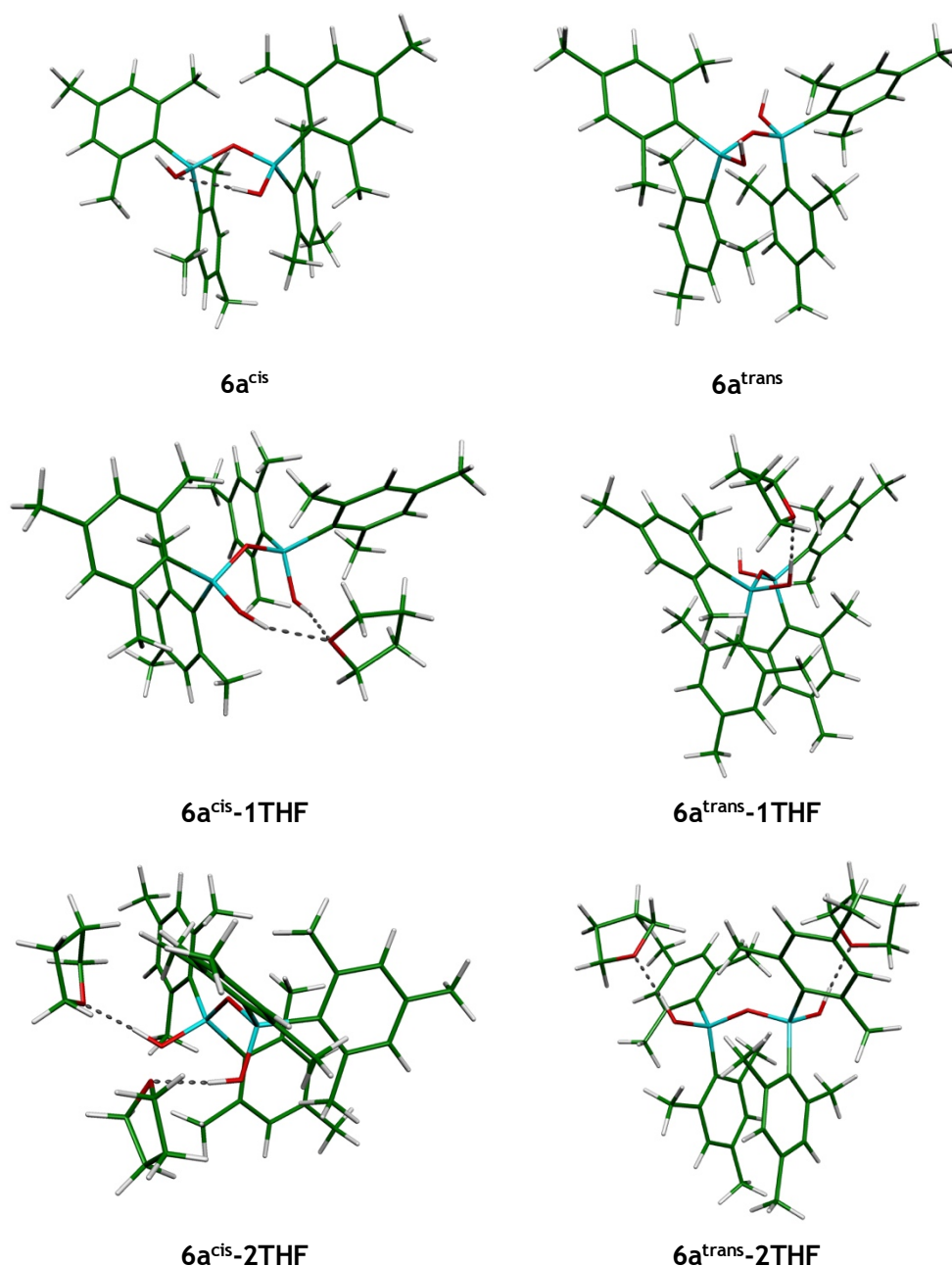
wurde dem Siloxandiol äquimolare Mengen der starken, nicht-nukleophilen Base 1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)naphthalin (proton sponge) zugesetzt, doch zeigte sich anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren keine Wechselwirkung in Lösung. Die diskutierten Versuche verdeutlichen, dass **6a** allgemein eine geringe Reaktivität bezüglich Kondensationsreaktionen besitzt, was wiederum auf eine gute Stabilisierung der Verbindung durch intramolekulare Wechselwirkungen, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, hinweist.

Analog der zuvor beschriebenen Hydrolysestudien von Tetramesitylcyclodisiloxan wurde auch das Hydrolyseverhalten des monooxygenierten 2,2,3,3-Tetramesityl-1,2,3-oxadisilirans **5** untersucht. Aufgrund der Annahme, dass **5** strukturverwandte Eigenschaften aufweist, dient diese Untersuchung einer erweiterten Aufklärung der Reaktivität der Organosiloxane in Lösung. Entsprechend der Synthese von **6a** reagiert **5** nur in polaren Lösemitteln wie THF über drei Tage mit überschüssigem Wasser zum Siloxandiol **7a** (s. Schema II.21). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich primär über den Schritt der Protonierung der Si-Si-Einfachbindung. Das in Folge intermediär gebildete Silyliumion kann aufgrund der sterisch anspruchsvollen Liganden gut stabilisiert werden und wird anschließend durch Addition eines Hydroxylanions zum Siloxanol umgesetzt. Unter Einsatz von  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  lässt sich anhand des  $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums des Isotopomers **7b** die Position des  $^{17}\text{O}$ -Isotops an der Silanol-Funktion zuweisen. Das entstandene Produkt der Hydrolyse zeigt analog zu **6a** keine weitere Reaktivität gegenüber Wasser oder Luft und kann ohne inerte Bedingungen gehandhabt werden.



**Schema II.21:** Hydrolysereaktion von **5** zu den isotopologen Siloxanolen **7a** und **7b**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7a** findet sich ein charakteristisches Dublett für das Silizium-gebundene Wasserstoffatom bei  $\delta = 6.32$  ppm sowie ein Singulett für das Hydroxylproton bei  $\delta = 2.61$  ppm. Letzteres stimmt gut mit der beobachteten Silanol-Verschiebung für **6a** überein und deutet auf die Abwesenheit von Wasserstoffbrückenbindung in Lösung hin. Erwartungsgemäß liefert das  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum zwei verschiedene Signale in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne. Ein Dublett-Signal findet sich bei  $\delta = -31.4$  ppm mit einer Kopplungskonstante  $^1J_{\text{Si-H}} = 215.6$  Hz für das Wasserstoff-gebundene Siliziumatom. Das Silanol-Siliziumatom weist bei  $\delta = -30.4$  ppm diverse Signale auf, die aus Korrelationen benachbarter Mesitylprotonen resultieren. Das  $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Isotopomers **7b** zeigt erwartungsgemäß ein stark verbreitertes Singulett bei  $\delta = 47$  ppm. Diese Verschiebung entspricht der anderer literaturbekannter Silanolgruppen und stimmt mit den Beobachtungen für **6a** überein.<sup>[105-106, 111]</sup> Zusätzlich konnte die Existenz der Verbindung durch massenspektrometrische Analytik mittels eines ESI-MS-Spektrums nachgewiesen werden.



**Abbildung II.6:** Gasphasenoptimierte Konformer-Strukturen von **6a** (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP) mit und ohne Lösungsmittelmodell DCOSMO-RS(THF) in „capped sticks“-Darstellung (Si = türkis, O = rot, C = grün, H = weiß).

Zur genaueren Untersuchung der postulierten intermolekularen Wechselwirkungen des Tetramesitylsiloxandiols **6a** in THF-Lösung, wurden zusätzlich DFT-Rechnungen zur Strukturoptimierung der Verbindung in der Gasphase sowie in einer THF-Solvat-Hülle (DCOSMO-RS(THF)) durchgeführt.<sup>1</sup> Dabei wurden insgesamt sechs verschiedene Strukturvorschläge optimiert, wobei jeweils die *cis*- bzw. *trans*-Anordnung der Silanolgruppen berücksichtigt wurden (s. Abbildung II.6). Neben den abgebildeten Strukturen wurden NMR- und IR-spektroskopische Daten berechnet und zu Vergleichen herangezogen. Die beigegefügt Torsionswinkel (O–Si...Si–O) geben Auskunft über

<sup>1</sup> Die Durchführung und Auswertung der quantenchemischen Berechnungen erfolgte durch M. Enke, Dr. R. Müller und C. Schattenberg unter der Anleitung von Prof. M. Kaupp (TU Berlin).



die räumliche Anordnung der konformationsabhängigen Siloxandiole. **6a<sup>cis</sup>** zeigt als einzige Struktur eine *cis*-Stellung der OH-Gruppen ( $\text{O-Si}\cdots\text{Si-O} = 25.5^\circ$ ), die durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird. Alle übrigen fünf Strukturen weisen entweder keine agostischen Wechselwirkungen oder intermolekulare Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen auf. Das zugehörige *trans*-Konformer **6a<sup>trans</sup>** verfügt über keinerlei stabilisierende Wechselwirkung und wird strukturell primär von den sterisch anspruchsvollen Mesityl-Resten bestimmt ( $\text{O-Si}\cdots\text{Si-O} = 161.0^\circ$ ). Im Falle eines koordinierenden THF Moleküls pro Siloxandiol werden in **6a<sup>cis</sup>-1THF** ( $\text{O-Si}\cdots\text{Si-O} = 54.4^\circ$ ) beide OH-Gruppen von dem Solventmolekül koordinativ stabilisiert, während im zugehörigen *trans*-Konformer **6a<sup>trans</sup>-1THF**, nur eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Lösemittelmolekül und der OH-Gruppe vorliegt ( $\text{O-Si}\cdots\text{Si-O} = 162.0^\circ$ ). Wird das Siloxandiol mit zwei koordinierenden THF Molekülen berechnet, erfolgt sowohl für **6a<sup>cis</sup>-2THF** ( $\text{O-Si}\cdots\text{Si-O} = 45.3^\circ$ ) als auch für **6a<sup>trans</sup>-2THF** ( $\text{O-Si}\cdots\text{Si-O} = 163.0^\circ$ ) die Stabilisierung beider Hydroxylgruppen via Wasserstoffbrückenbindungen. Vergleicht man nun die in Tabelle II.1 aufgelisteten relativen freien Gibbs-Energien der Konformere, zeigen sich nur geringfügige Abweichungen untereinander. Selbiges gilt für die freien Reaktionsenergien gemäß der beistehenden Gleichungen.

**Tabelle II.1:** Berechnete relative freie Gibbs-Energien  $\Delta G_{\text{rel}}$  und freie Reaktionsenergien  $\Delta_{\text{R}}G$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ; PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP) der jeweiligen Gasphasen-optimierten *cis/trans*-Konformere (**6a<sup>cis</sup>**, **6a<sup>trans</sup>**, **6a<sup>cis</sup>-1THF**, **6a<sup>trans</sup>-1THF**, **6a<sup>cis</sup>-2THF**, **6a<sup>trans</sup>-2THF**).

Konformer	$\Delta G_{\text{rel}}$	$\Delta_{\text{R}}G$
<b>6a<sup>cis</sup></b>	12.5	-27.7 <sup>a</sup>
<b>6a<sup>trans</sup></b>	0.0	-40.2 <sup>a</sup>
<b>6a<sup>cis</sup>-1THF</b>	4.5	-38.1 <sup>b</sup>
<b>6a<sup>trans</sup>-1THF<sup>b</sup></b>	0.0	-42.6 <sup>b</sup>
<b>6a<sup>cis</sup>-2THF</b>	0.0	-45.6 <sup>c</sup>
<b>6a<sup>trans</sup>-2THF<sup>b</sup></b>	1.4	-44.2 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>  $4\mathbf{a} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \mathbf{6a}$ ; <sup>b</sup>  $4\mathbf{a} + \text{H}_2\text{O} + \text{THF} \rightarrow \mathbf{6a-1THF}$ ; <sup>c</sup>  $4\mathbf{a} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{THF} \rightarrow \mathbf{6a-2THF}$ .

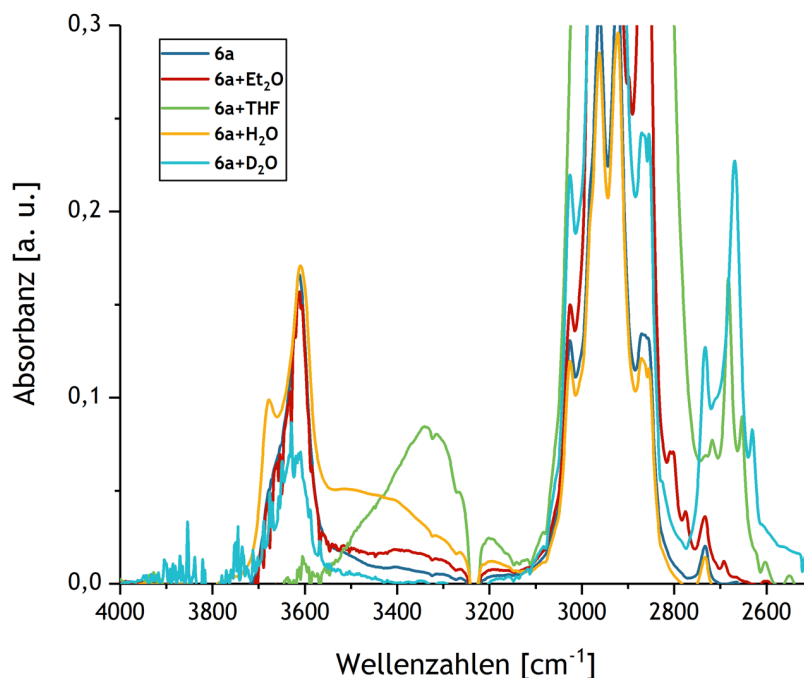
Aufgrund der hohen Präzision der berechneten NMR-Verschiebungen der Modellkonformere (s. Tabelle II.2) ist anzunehmen, dass der Einfluss eines polaren Solvents wie THF maßgeblich Einfluss auf die Struktur und Bindungssituation des Tetramesitylsiloxandiol hat. In apolaren, nicht-koordinativen Medien wie Benzol hingegen liegt ein Gleichgewicht beider Konformere vor. Zusätzliche quantenchemische Rechnungen benennen die vorliegende *cis/trans*-Konformationsbarriere auf einen geringen Wert von  $E_{\text{konf}} = 36 \text{ kJ mol}^{-1}$  und unterstützen diese Annahme somit maßgeblich. Die Existenz eines Gleichgewichts beider Konformere in Lösung ist folglich anzunehmen. Stellt man nun die Ergebnisse gegenüber wird ersichtlich, dass in dem polaren Lösungsmittel THF eine protische Wechselwirkung vorhanden ist, während im stark apolaren Medium Benzol lediglich intramolekulare Interaktionen der polaren Reste des Tetramesitylsiloxandiol beobachtet werden.

**Tabelle II.2:** Übersicht der berechneten  $^{17}\text{O}$ -,  $^1\text{H}$ - sowie  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Verschiebungen ( $\delta$ , in ppm) der Konformere **6a<sup>cis</sup>**, **6a<sup>trans</sup>** (Gasphasen-optimiert oder IEF-PCM [Benzol, THF] Lösungsmittelmodell), sowie für die entsprechenden THF-Addukte **6a<sup>cis</sup>-2THF**, **6a<sup>trans</sup>-2THF** (Gasphasen-optimiert; PBE0/IGLO-II//PBE0-D3(BJ)def2-TZVP). Sämtliche Einzelpunktberechnungen der NMR-Verschiebungen basieren auf Gasphasen-optimierten Strukturen.

Konformer	$^{17}\text{O}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR	$^{29}\text{Si}$ -NMR
	Si-O-Si	OH	OH	
<b>6a<sup>cis</sup></b> (Gasphase)	82.86	41.40	2.05	-22.91
		39.18	4.05	-20.64
<b>6a<sup>cis</sup></b> (IEF-PCM Benzol)	82.88	40.75	2.30	-22.95
		38.40	4.13	-20.84
<b>6a<sup>cis</sup></b> (IEF-PCM THF)	82.69	40.28	2.51	-23.08
		37.73	4.22	-20.99
<b>6a<sup>cis</sup>-1THF</b> (Gasphase)	90.56	46.16	5.59 <sup>a</sup>	-27.16
		45.29	3.97 <sup>a</sup>	-30.30
<b>6a<sup>cis</sup>-2THF</b> (Gasphase)	91.57	47.47	7.06 <sup>a</sup>	-32.93
		46.72	5.92 <sup>a</sup>	-26.13
<b>6a<sup>trans</sup></b> (Gasphase)	90.67	39.35	1.72	-30.52
		39.48	1.72	-30.57
<b>6a<sup>trans</sup></b> (IEF-PCM Benzol)	90.62	38.42	1.92	-30.70
		38.55	1.92	-30.75
<b>6a<sup>trans</sup></b> (IEF-PCM THF)	90.58	37.60	2.09	-30.87
		37.73	2.09	-30.92
<b>6a<sup>trans</sup>-1THF</b> (Gasphase)	91.08	43.43	1.69	-35.83
		38.96	7.15 <sup>a</sup>	-30.60
<b>6a<sup>trans</sup>-2THF</b> (Gasphase)	91.06	42.66	7.05 <sup>a</sup>	-36.11
		42.67	7.05 <sup>a</sup>	-36.12

<sup>a</sup> Intermolekulare O-H...THF Wasserstoffbrückenbindung

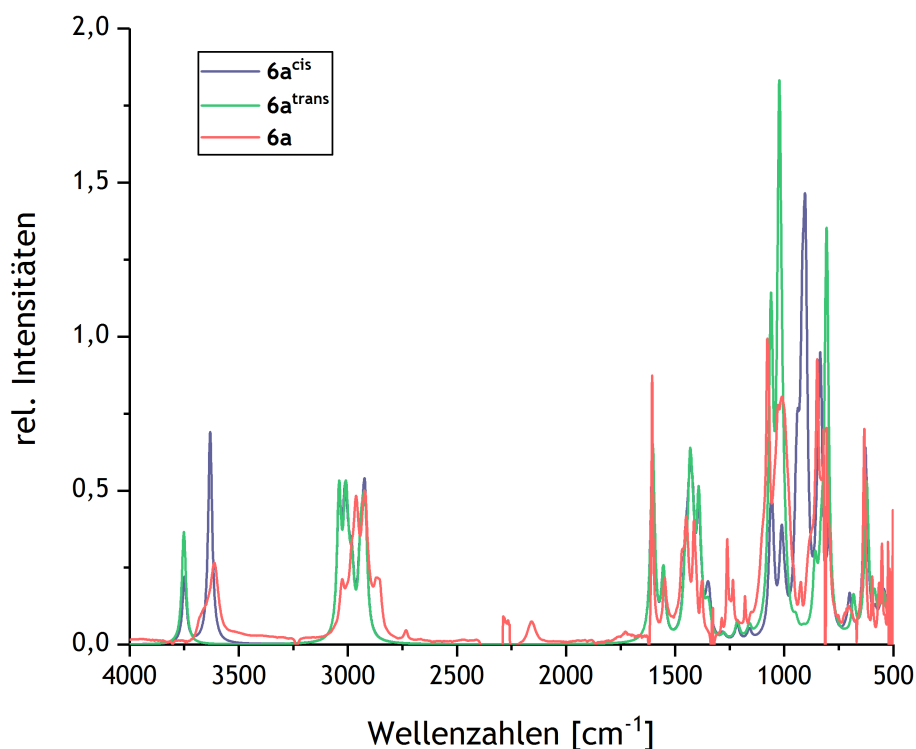
Weiterhin wurden IR-spektroskopische Messungen unterschiedlicher Siloxandiol-Lösungen durchgeführt. Hierfür wurden Maßlösungen von **6a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.01 M) hergestellt und vor der Messung mit fünf Äquivalenten eines jeweiligen Donorsubstrats ( $\text{Et}_2\text{O}$ , THF,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ) versetzt. Die hergestellten Lösungen wurden IR-spektroskopisch vermessen und die zugehörigen Spektren sind in Abbildung II.7 gegeneinander aufgetragen.



**Abbildung II.7:** Ausschnitt der IR-Spektren von **6a** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> sowie nach Zugabe von fünf Äquivalenten Et<sub>2</sub>O, THF, H<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O.

In Benzol-Lösung zeigt **6a** zwei mittelstarke Banden bei  $\tilde{\nu} = 3676$  bzw.  $3611\text{ cm}^{-1}$ . Vergleichbare Streckschwingungen wurden bei Oberflächenuntersuchungen von hydrolysiertem Kieselgel detektiert und als terminale Si-O-H bzw. intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung charakterisiert.<sup>[58d]</sup> Gemäß der DFT-berechneten IR-Spektren der *cis/trans*-Konformere können diese OH-Streckschwingungen **6a<sup>cis</sup>** zugeordnet werden, das zwei Absorptionsbanden bei  $\tilde{\nu} = 3748$  und  $3630\text{ cm}^{-1}$  aufweist (vgl. Abbildung II.8). **6a<sup>trans</sup>** hingegen weist nur eine explizite Bande bei  $\tilde{\nu} = 3751\text{ cm}^{-1}$  für die Streckschwingungen der terminalen Hydroxylgruppen auf. Diese Erkenntnis lässt die Folgerung zu, dass die rotverschobene Bande der intramolekular verbrückten Si-OH-Schwingung zuzuordnen ist. Aufgrund der starken Verbreiterung der Banden von **6a**, findet eine Überlappung mit der Absorptionsbande der *trans* zugehörigen Verbindung **6a<sup>trans</sup>** statt, was eine eindeutige Differenzierung der Konformere im IR-Spektrum unmöglich macht (s. a. Abbildung II.8 und Tabelle II.3). Die Zugabe von Diethylether zur Lösung führt entsprechend der NMR-spektroskopischen Ergebnisse zu keiner Veränderung der OH-Streckschwingungen im IR-Spektrum. Dem entgegen führt die Zugabe von THF zu einer Verschiebung der Schwingungsbande zu geringeren Wellenzahlen. Das IR-Spektrum von **6a+THF** zeigt ein Absorptionsmaximum bei  $\tilde{\nu} = 3339\text{ cm}^{-1}$ , was ein eindeutiger Hinweis auf die Existenz der postulierte Wasserstoffbrückenbindung zwischen Siloxandiol und H-Akzeptor ist. In den DFT-berechneten IR-Spektren der Konformere **6a<sup>trans</sup>-1THF**, **6a<sup>cis</sup>-2THF** sowie **6a<sup>trans</sup>-2THF** finden sich jeweils intensive Absorptionsbanden für die Wasserstoff-verbrückten Si-OH Gruppen um  $\tilde{\nu} = 3300$  bzw.  $3329/3429\text{ cm}^{-1}$ . Die Werte zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Daten und weisen auf die Existenz verschiedener Koordinationsmodi in Lösung hin. In Gegenwart von H<sub>2</sub>O zeigte sich nur eine geringfügige Änderung der Streckschwingungen auf  $\tilde{\nu} = 3679$  und  $3609\text{ cm}^{-1}$ , wohingegen das gelöste Wasser in Benzol als stark verbreitete Bande zwischen  $\tilde{\nu} = 3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Um eine Interaktion der Protonen in Lösung zu studieren,

wurde das Experiment abschließend mit D<sub>2</sub>O durchgeführt. Das entsprechende IR-Spektrum von **6a**+D<sub>2</sub>O zeigt die OH-Streckschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 3671$  bzw.  $3613\text{ cm}^{-1}$  mit geringerer Intensität. Zusätzlich erscheinen weitere Banden bei  $\tilde{\nu} = 2733$  und  $2668\text{ cm}^{-1}$ , die charakteristisch für Wasserstoff-verbrücktes Si-O-D sind.<sup>[58d]</sup> Die Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 2630\text{ cm}^{-1}$  kann gelöstem D<sub>2</sub>O in Benzol zugeordnet werden.<sup>[108a]</sup> Zusätzlich zu den experimentellen Untersuchungen wurden alle IR-Spektren der übrigen Konformere mittels DFT-Rechnung simuliert (s. Tabelle II.3). Die berechneten Spektren zeigen auch hierbei eine große Überschneidung mit den experimentellen Werten.



**Abbildung II.8:** IR-Spektren der DFT-berechneten Konformere **6a**<sup>cis</sup> und **6a**<sup>trans</sup> (Gasphase, PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP) im Vergleich zum experimentellen Spektrum von **6a** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

**Tabelle II.3:** Übersicht der unskalierten berechneten IR-Banden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Konformere **6a<sup>cis</sup>**, **6a<sup>trans</sup>** sowie ihrer THF- und Et<sub>2</sub>O-Addukte in der Gasphase und mit DCOSMO-RS (THF, Benzol) Lösungsmittelmodell (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP).

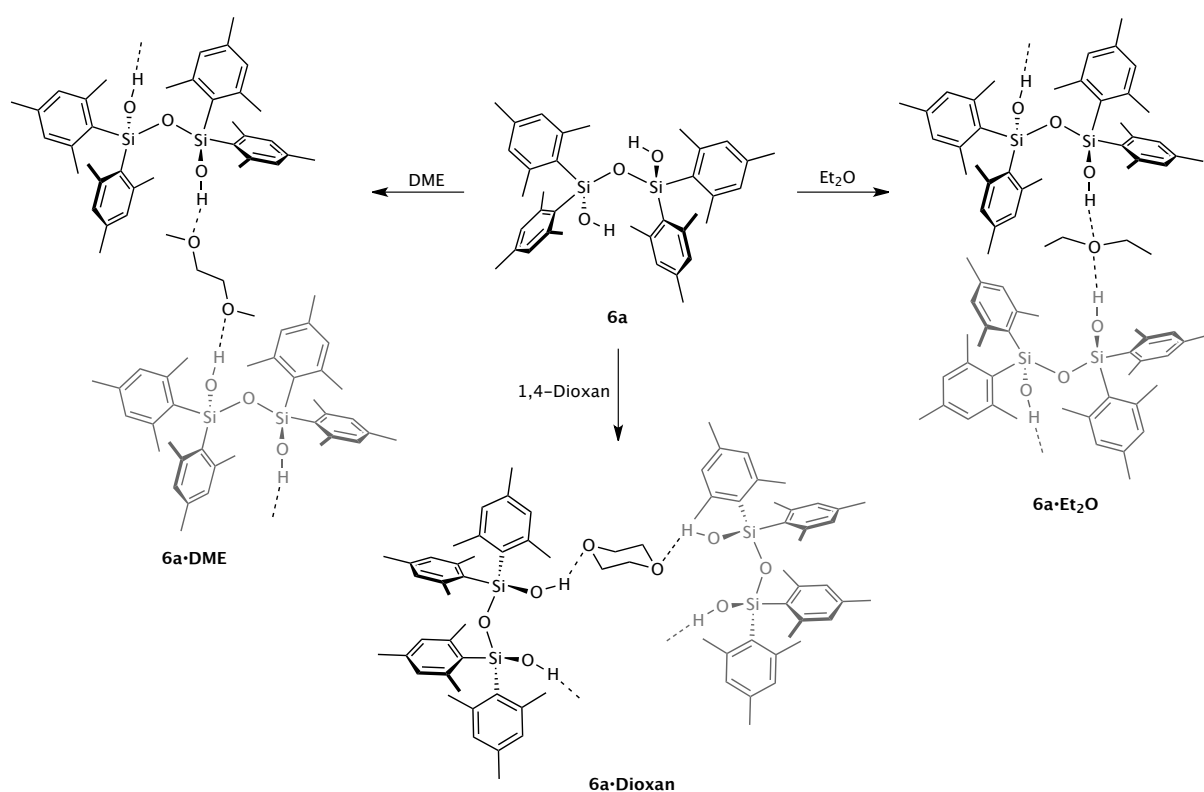
Konformer		Schwingungsmoden		
		O-H-Streckschwingung	Si-OH-Deformationsschwingung	Si-O-Si-Streckschwingung
Gasphase	6a <sup>cis</sup>	3907	871	941
		3784 <sup>a</sup>	826	
	6a <sup>trans</sup>	3911	843	1066
		3909		
	6a <sup>cis</sup> -1THF	3911	906	1068
		3470 <sup>b</sup>	892	
	6a <sup>trans</sup> -1THF	3805	943	984
		3574	889	
	6a <sup>cis</sup> -2THF	3512	909	978
		3471	886	
	6a <sup>trans</sup> -2THF	3485	906	1068
		3481	899	
	6a <sup>trans</sup> -1Et <sub>2</sub> O	3911	899 <sup>b</sup>	1062
		3558 <sup>b</sup>	841	
D-COSMO-RS (THF)	6a <sup>cis</sup>	3846	849	1001
		3835	822	
	6a <sup>trans</sup>	3841	848	1054
		3834	837	
D-COSMO-RS (Benzol)	6a <sup>cis</sup>	3883	861	954
		3753	819	
	6a <sup>trans</sup>	3890	894	1062
		3889	832	

<sup>a</sup> O-H⋯O Wasserstoff-verbrückte O-H-Streckschwingung. <sup>b</sup> O-H⋯THF bzw. O-H⋯OEt<sub>2</sub> Wasserstoff-verbrückte O-H-Streckschwingung/Si-OH-Deformationsschwingung.

### 2.3.5 Struktur und Eigenschaften der Siloxandiole im Festkörper

Das vorausgehende Kapitel beschäftigte sich eingehend mit dem Hydrolyse- und Kondensationsverhalten des Siloxandiole in Gegenwart unterschiedlicher organischer Lösungsmittel. Im folgenden Abschnitt sollen die Eigenschaften und Merkmale von Tetramesitylsiloxandiol im Festkörper näher beleuchtet werden.

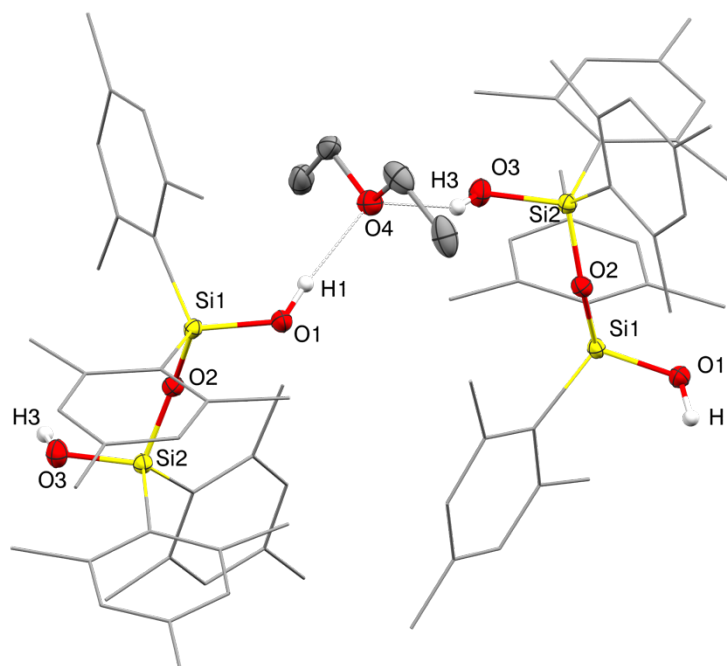
**6a** zeigt gute Löslichkeit in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln. Durch langsames Abdampfen gesättigter Diethylether- ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), Dimethoxyethan- (DME) sowie 1,4-Dioxan-Lösungen lassen sich drei unterschiedliche Derivate des Siloxandiole im Festkörper bestimmen (s. Schema II.22).



**Schema II.22:** Ausschnitte der polymeren Strukturen von **6a·Et<sub>2</sub>O**, **6a·DME** und **6a·Dioxan** nach Kristallisation aus den entsprechenden Lösemitteln.

Alle drei kristallinen Verbindungen wurden aus ihren Mutterlaugen isoliert und waren nur unter einer Inertgasatmosphäre stabil. Der Kontakt mit anderen organischen Lösemitteln oder atmosphärischen Bedingungen führte zur Zersetzung der Polymere unter Freisetzung von **6a**.

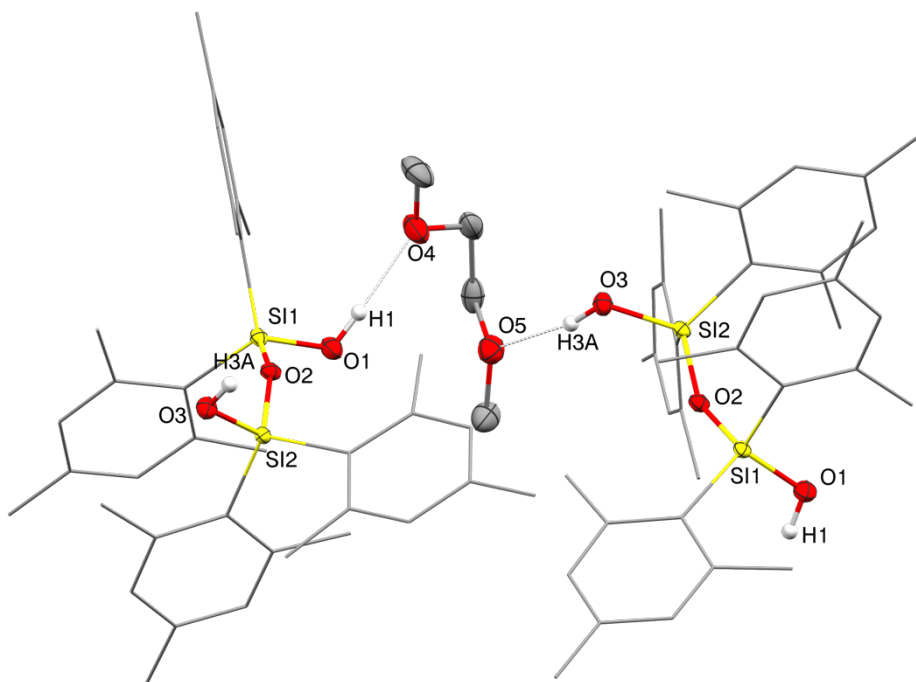
Alle Verbindungen wurden als kettenförmige Polymerstrukturen im Festkörper identifiziert, die über schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu den jeweiligen Ether-Molekülen aufgebaut sind (s. Abbildung II.9 und Abbildung II.10). Eine donorfreie Festkörperstruktur von **6a** ohne Wechselwirkung gegenüber Lösemittelmolekülen war trotz einer Vielzahl an Kristallisationsansätzen nicht zugänglich.



**Abbildung II.9:** Ausschnitt aus der Struktur von **6a·Et<sub>2</sub>O** im Festkörper. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung aller Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome verzichtet und die Mesitylliganden werden als Drahtmodelle abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

**Tabelle II.4:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **6a·Et<sub>2</sub>O** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-O1	1.6381(17)	O1-Si1-O2	106.65(9)
Si1-O2	1.6276(17)	Si1-O2-Si2	152.67(11)
Si2-O2	1.6231(17)	O2-Si2-O3	107.59(10)
Si2-O3	1.6289(17)	Si1-O1-H1	123.3(18)
O3-H3	0.90(2)	Si2-O3-H3	118.7(11)
O1-H1	0.90(2)		
H1-O4	1.97(2)		
H3-O4	1.96(2)		



**Abbildung II.10:** Ausschnitt aus der Struktur von **6a·DME** im Festkörper. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung aller Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome verzichtet und die Mesitylliganden werden als Drahtmodelle abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

**Tabelle II.5:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **6a·DME** mit Standardabweichungen in Klammern.

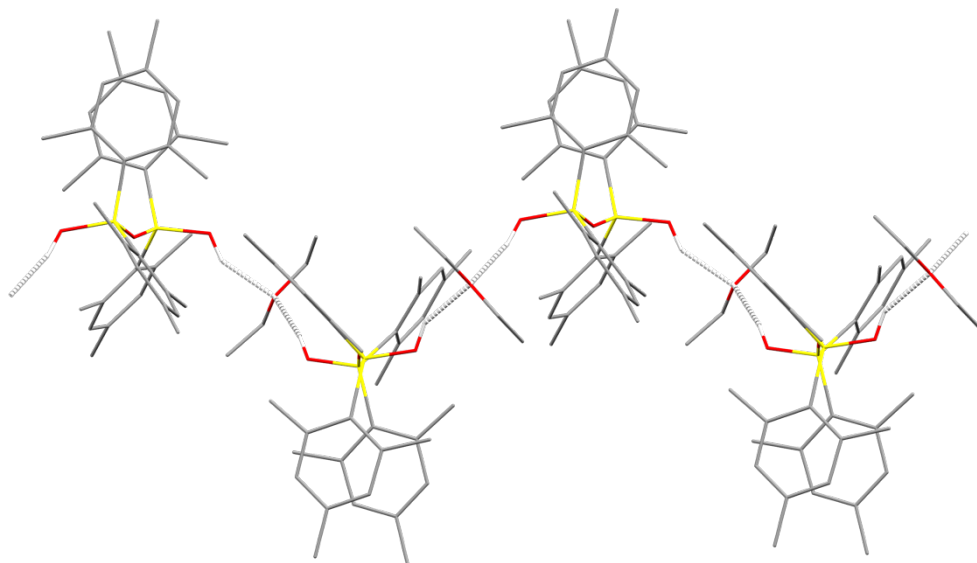
Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-O1	1.625(2)	O1-Si1-O2	107.37(10)
Si1-O2	1.6242(18)	Si1-O2-Si2	152.48(12)
Si2-O2	1.6234(18)	O2-Si2-O3	106.83(10)
Si2-O3	1.641(2)	Si1-O1-H1	121(3)
O3-H3A	0.88(3)	Si2-O3-H3A	117(2)
O1-H1	0.89(3)		
H1-O4	1.89(4)		
H3A-O5	1.95(3)		

Die Verbindungen **6a·Et<sub>2</sub>O** und **6a·DME** kristallisieren beide in der orthorhombischen Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$ . In der jeweiligen Elementarzelle befinden sich vier Moleküle ( $Z = 4$ ). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Siloxandiolmolekül und einem Lösungsmittelmolekül. Die Hydroxyl-Wasserstoffatome H1, H3 bzw. H1 und H3A wurden auf der Differenz-Elektronendichtekarte gefunden und frei verfeinert. Entlang der Zellachse  $b$  verläuft eine zwei-zählige Schraubenachse, die eine kettenförmige Anordnung der Monomere erzeugt (s. Abbildung II.11). In beiden Strukturen sind die

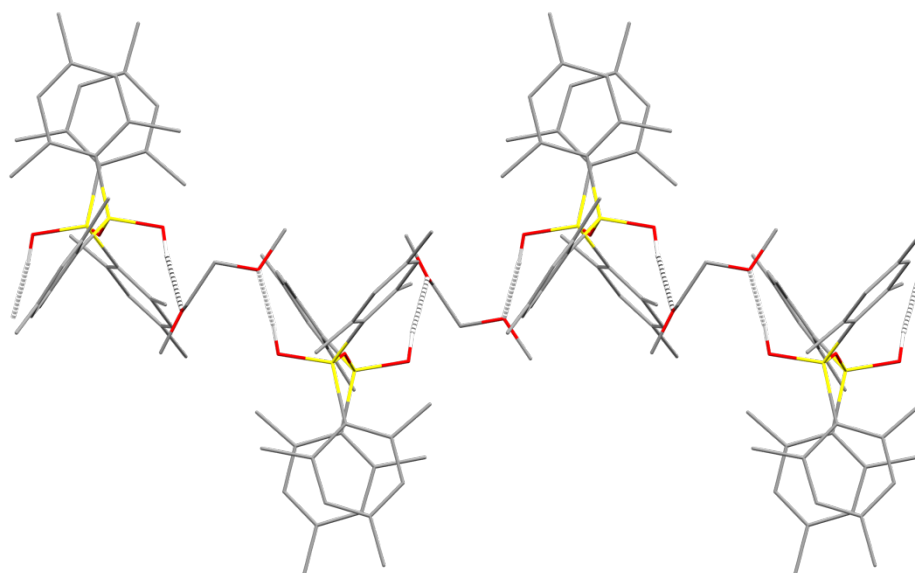


Siliziumatome von jeweils zwei Sauerstoffatomen und zwei Mesitylgruppen annähernd tetraedrisch umgeben. Die jeweiligen Si–OH-Bindungsabstände weisen gut übereinstimmende Distanzen von 1.6289(17) und 1.6381(17) bzw. 1.625(2) und 1.641(2) Å auf und stimmen mit denen zahlreicher literaturbekannter Silanole überein.<sup>[33a]</sup> Die O–H-Abstände beider Verbindungen sind mit 0.88(2)–0.90(2) Å nahezu identisch. Die Bindungswinkel des jeweiligen Siloxanrückgrats (Si–O–Si) weisen Werte von 152.67(11)° für **6a**•**Et<sub>2</sub>O** und 152.48(12)° für **6a**•**DME** auf und sind somit ähnlich zu den meisten Organosiloxanen.<sup>[112]</sup>

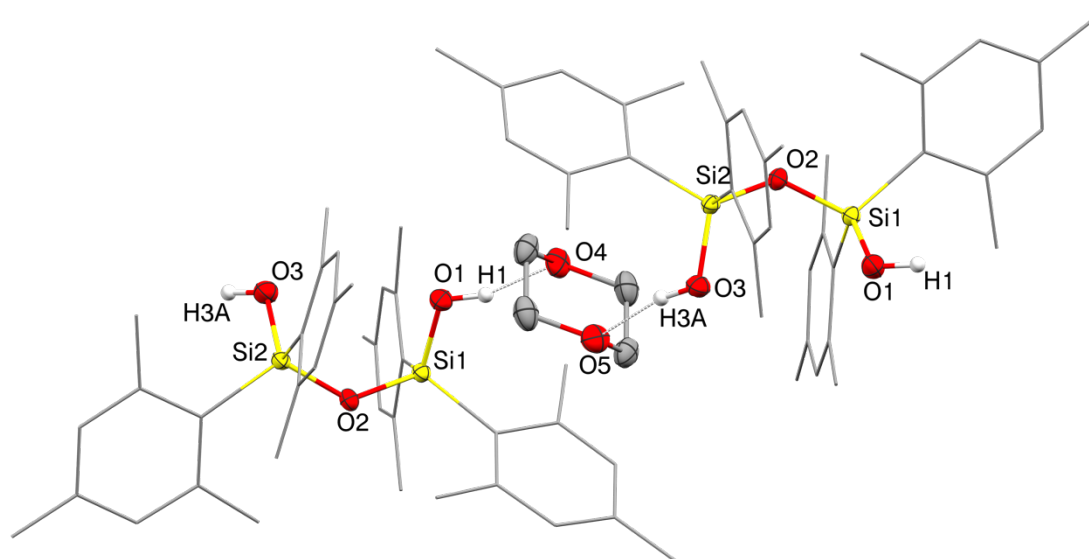
Et<sub>2</sub>O:



DME:



**Abbildung II.11:** Kettenförmige Polymerstrukturen von **6a**•**Et<sub>2</sub>O** (o.) und **6a**•**DME** (u.) in „capped sticks“-Darstellung (Si = gelb, O = rot, C = grau, H = weiß); Blick entlang der *c*-Achse der Einheitszelle. Die asymmetrischen Einheiten können mithilfe einer C<sub>2</sub>-Schraubenachse ineinander überführt werden.



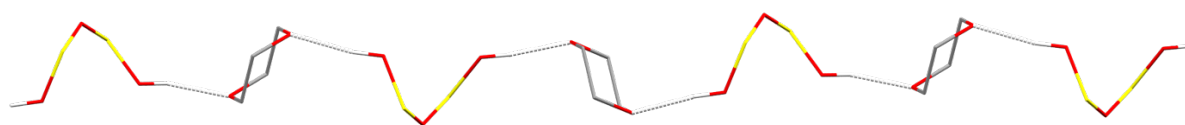
**Abbildung II.12:** Ausschnitt aus der Struktur von **6a·Dioxan** im Festkörper. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung aller Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome verzichtet und die Mesityliliganden werden als Drahtmodelle abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

**Tabelle II.6:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **6a·Dioxan** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-O1	1.624(2)	O1-Si1-O2	107.46(12)
Si1-O2	1.639(2)	Si1-O2-Si2	133.71(14)
Si2-O2	1.642(2)	O2-Si2-O3	108.31(12)
Si2-O3	1.630(2)	Si1-O1-H1	115(3)
O3-H3A	0.89(3)	Si2-O3-H3A	118(3)
O1-H1	0.89(3)		
H1-O4	1.84(4)		
H3A-O5	1.90(4)		

Anders als die beiden strukturverwandten Verbindungen **6a·Et<sub>2</sub>O** und **6a·DME** kristallisiert **6a·Dioxan** in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$ . Gleichmaßen weist die Einheitszelle vier Moleküle auf und in der asymmetrischen Einheit befindet sich analog der vorher diskutierten Verbindungen ein Molekül Siloxandiol sowie ein Dioxan-Molekül. Beide Siliziumatome im Siloxandiol-Gerüst sind verzerrt tetraedrisch umgeben, jedoch weisen die beiden Si–OH-Bindungen einen vergleichsweise verringerten Abstand von 1.624(2) bzw. 1.630(2) Å auf. Bei den O–H-Bindungslängen finden sich bei **6a·Dioxan** keine signifikanten Unterschiede gegenüber den anderen Solvaten (0.89(3) Å). Der Bindungswinkel des Siloxanrückgrats (Si–O–Si) weist hingegen einen vergleichsweise

stark verminderten Wert von  $133.71(14)^\circ$  auf. Konventionelle Winkel für Siloxaneinheiten bewegen sich zwischen  $135\text{--}180^\circ$ , wonach sich dieser gefundene Wert am unteren Ende ansiedeln lässt. Vergleichsweise ähnlich kleine Si–O–Si-Bindungswinkel von  $137.59^\circ$ ,  $136.22(5)^\circ$  sowie  $132.35(17)^\circ$  wurden von der Arbeitsgruppe um PIETSCHNIG für das Siloxantetrol  $(\text{DMP})\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O})\text{Si}(\text{OH})_2(\text{DMP})$  (DMP = 2,6-Dimesitylphenyl-) und seine beiden Solvate  $(\text{DMP})\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O})\text{Si}(\text{OH})_2(\text{DMP}) \cdot (\text{THF})$  bzw.  $(\text{DMP})\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O})\text{Si}(\text{OH})_2(\text{DMP}) \cdot (\text{DMF})$  gefunden.<sup>[36f]</sup> Die letzteren beiden werden ebenfalls strukturell maßgeblich durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. In allen drei Solvaten **6a**·**Et<sub>2</sub>O**, **6a**·**DME** sowie **6a**·**Dioxan** tragen zusätzlich unterschiedliche Packungseffekte zu der Bildung der Struktur im Festkörper bei. Dabei spielen sowohl sterisch anspruchsvolle Liganden wie die Mesitylreste als auch die Geometrie und Flexibilität der verbrückten Lösemittelmoleküle eine entscheidende Rolle. So weist beispielsweise die strukturähnliche Verbindung Tetraphenylsiloxandiol im Festkörper drei unterschiedliche Werte ( $147.8(3)^\circ$ ,  $157.0(3)^\circ$  und  $162.5(3)^\circ$ ) für den Si–O–Si-Rückgrat Bindungswinkel auf.<sup>[35d]</sup>



**Abbildung II.13:** Kettenförmige Polymerstruktur von **6a**·**Dioxan** in „capped stick“-Darstellung (Si = gelb, O = rot, C = grau, H = weiß). Die abgebildeten drei asymmetrischen Einheiten lassen sich mithilfe einer Gleitspiegelebene entlang der Zellachse *a* ineinander überführen. Alle Mesitylliganden wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel 2.3.4 diskutiert wurde, ist die durch DFT-Berechnungen abgeschätzt Energie-Hyperfläche der Silizium-Sauerstoff-Bindung in **6a** vergleichsweise flach, was zusätzlich auf eine erhöhte Flexibilität des Si–O–Si-Rückgrats schließen lässt.<sup>[112b]</sup> Anhand der hier diskutierten Polymerstrukturen wird deutlich, inwiefern intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen einen Einfluss auf den Si–O–Si-Bindungswinkel des Siloxandiole haben können. Wie in Abbildung II.13 abgebildet ist, führt der kleine Beugungswinkel zu einer helikalen Anordnung der Dioxan-verbrückten Siloxandiole. Die asymmetrische Einheit von **6a**·**Dioxan** lässt sich mittels einer Gleitspiegelebene entlang der Ebene *a* ineinander überführen. Hierbei sind die einzelnen Einheiten mittels Wasserstoffbrückenbindungen zueinander verknüpft.

In Tabelle II.7 finden sich zusammenfassend alle Silanol-Bindungsabstände und -winkel der drei Siloxandiole **6a**·**Et<sub>2</sub>O**, **6a**·**DME**, und **6a**·**Dioxan**. Alle Verbindungen weisen annähernd gleich lange O–H-Abstände auf, zeigen jedoch Unterschiede in den jeweiligen O–O-Kontaktlängen. Für **6a**·**Et<sub>2</sub>O** finden sich hierfür Distanzen von  $2.845(2)$  (O1–O4) und  $2.764(2)$  Å (O3–O4), die in **6a**·**DME** mit  $2.816(3)$  (O3–O5) bzw.  $2.755(3)$  Å (O1–O4) nur minimal geringer ausfallen. Im Vergleich dazu weist **6a**·**Dioxan** kürze O–O-Abstände von  $2.776(3)$  (O3–O5) und  $2.682(3)$  Å (O1–O4) auf, was auf eine erhöhte intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungsstärke schließen lässt. Im Allgemeinen stimmen die Werte gut mit den O–O-Separierungen von  $(\text{DMP})\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O})\text{Si}(\text{OH})_2(\text{DMP}) \cdot (\text{THF}, \text{DMF})$  ( $2.7800(12)$  bzw.  $2.692(4)$  Å) überein.<sup>[36f]</sup> Abschließend wurden die Diederwinkel der Silanolgruppen (O–Si–O) aller Strukturen berechnet und miteinander verglichen. Hierbei werden erwartungsgemäß hohe Überschneidungen bei den Verbindungen **6a**·**Et<sub>2</sub>O** und **6a**·**DME** deutlich, die

einen Diederwinkel von  $162^\circ$  bzw.  $160^\circ$  aufweisen. Beide Strukturen weisen somit eine *anti*-ähnliche Anordnung der beiden Si-OH Gruppen zueinander auf. **6a•Dioxan** zeigt dagegen einen Dieder-Winkel von nur  $65^\circ$ , was einer *gauche*-ähnlichen Konformation der Silanolreste entspricht.

**Tabelle II.7:** Zusammenfassung der Silanol-Bindungsabstände und -winkel von **6a•Et<sub>2</sub>O** und **6a•DME** und **6a•Dioxan** [Å, °].

Verbindung	Si-O-H...O	$\angle(\text{Si-O-Si})$	$\angle_{\text{ber}}(\text{O-Si}\cdots\text{Si-O})$	$d(\text{O-H})$	$d(\text{O-H}\cdots\text{O})$	$d(\text{O}\cdots\text{O})$
<b>6a•Et<sub>2</sub>O</b>	Si1-O1-H1...O4	152.67(11)	162.49	0.90(2)	1.97(2)	2.845(2)
	Si2-O3-H3...O4			0.90(2)	1.96(2)	2.764(2)
<b>6a•DME</b>	Si1-O1-H1...O4	152.48(12)	160.16	0.89(3)	1.89(4)	2.755(3)
	Si2-O3-H3A...O5			0.88(3)	1.95(3)	2.816(3)
<b>6a•Dioxan</b>	Si1-O1-H1...O4	133.71(14)	65.33	0.89(4)	1.84(4)	2.682(3)
	Si2-O3-H3A...O5			0.89(4)	1.90(4)	2.776(3)

Für Siloxanol **7a** war über diesen Weg keine Festkörperstruktur zugänglich. Als plausibler Grund dafür ist die Abwesenheit der zweiten Silanolfunktion anzunehmen, die für die Ausbildung der Kettenpolymerstruktur im Festkörper unabdingbar ist.

Um einen weiteren Einblick auf die Struktur der Verbindung **6a** im Festkörper und dessen Verhalten gegenüber kleinen Donormolekülen zu erhalten, wurden zusätzlich ATR-IR-Spektren ausgewählter Verbindungen aufgenommen. Anschließend wurden diese mit dem IR-Spektrum von **7a** verglichen und diskutiert. Bei der Untersuchung hydrolysierte SiO<sub>2</sub>-Oberflächen konnten isolierte Si-OH-Funktionalitäten mithilfe von IR-Spektroskopie charakterisiert, sowie die Maxima der Streckschwingung terminaler Silanole bei  $\tilde{\nu} = 3749 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden.<sup>[58a]</sup> In Gegenwart von Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren wie H<sub>2</sub>O, Alkoholen, Ethern oder auch benachbarten Silanolen verschiebt sich das Absorptionsspektrum in den längerwelligen Bereich.<sup>[113]</sup> So wurden für Absorptionsmaxima intermolekular verbrückter Silanolgruppen in Poly(diorganosiloxan)diolen Rotverschiebungen um bis zu  $\Delta\tilde{\nu} = 403 \text{ cm}^{-1}$  detektiert. Einige ausgewählte Verbindungen derselben Substanzklasse zeigten dabei Bandenverschiebungen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen um bis zu  $\tilde{\nu} = 201 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[114]</sup> In Abbildung II.14 sind die Festkörper-IR-Spektren der Verbindungen **6a**, **7a**, **6a•Et<sub>2</sub>O**, **6a+H<sub>2</sub>O** und **6a+D<sub>2</sub>O** gegeneinander aufgetragen. Das IR-Spektrum der Verbindung **6a** weist eine stark verbreiterte Bande für die Si-OH-Streckschwingungen zwischen  $\tilde{\nu} = 3150\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$  auf. Das Maximum befindet sich bei  $\tilde{\nu} = 3366 \text{ cm}^{-1}$ . Sowohl die Lage des Höchstwertes als auch die starke Verbreiterung der Bande lassen vermuten, dass das Siloxandiol im Festkörper vorzugsweise durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert ist. Das strukturähnliche Tetraphenylsiloxandiol (Ph<sub>2</sub>Si(OH)(O)(OH)SiPh<sub>2</sub>) zeigt im Festkörper-IR-Spektrum eine vergleichbare Bande bei  $\tilde{\nu} = 3425 \text{ cm}^{-1}$ , die intermolekular verbrückten Silanoleinheiten zugeordnet werden konnte.<sup>[35i, 115]</sup> Interessanterweise sind diese Beobachtungen konträr zu denen des IR-Spektrums von **6a** in Benzol-Lösung, die ein intramolekular verbrücktes *cis*-Isomer des Siloxandiols vermuten lassen. Dazu ähnlich verhält sich das IR-Spektrum der Einkristalle von **6a•Et<sub>2</sub>O**. Es weist eine vergleichbar stark

verbreiterte Bande zwischen  $\tilde{\nu} = 3150\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  auf, die ein charakteristisches Maximum bei  $\tilde{\nu} = 3414\text{ cm}^{-1}$  besitzt. Diese kann den intermolekular verbrückten Silanolgruppen zu den Diethylether-Molekülen zugeordnet werden und lässt sich gut mit den IR-Daten von Silsesquioxan-Ether-Addukten vergleichen.<sup>[37b]</sup>

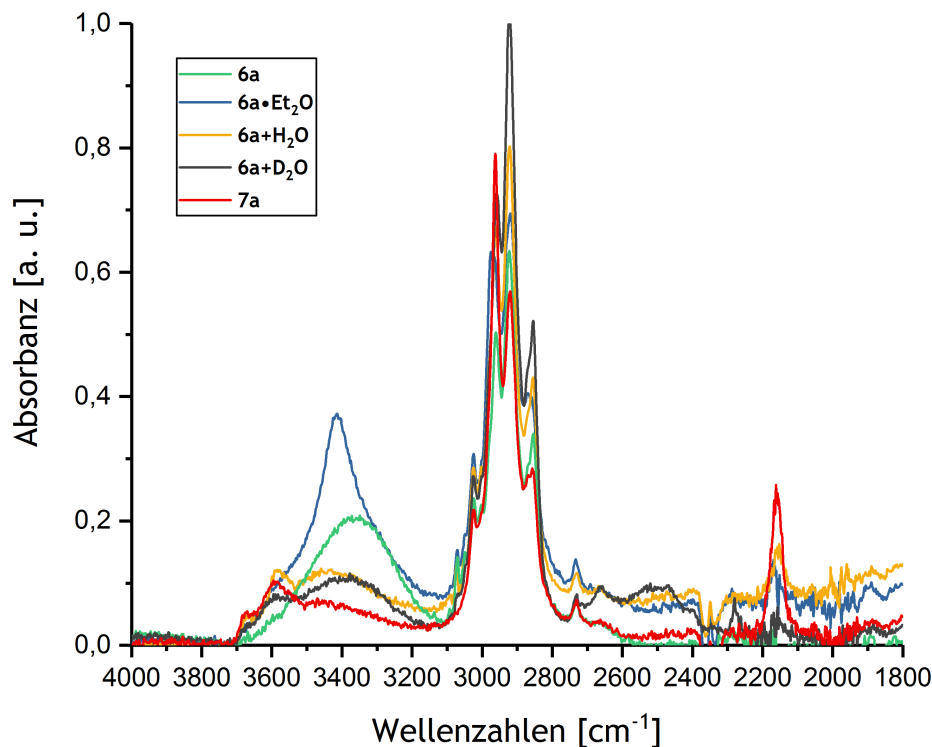


Abbildung II.14: Ausschnitt aus den ATR-IR-Spektren von **6a**, **6a•Et<sub>2</sub>O**, **6a+H<sub>2</sub>O**, **6a+D<sub>2</sub>O** und **7a**.

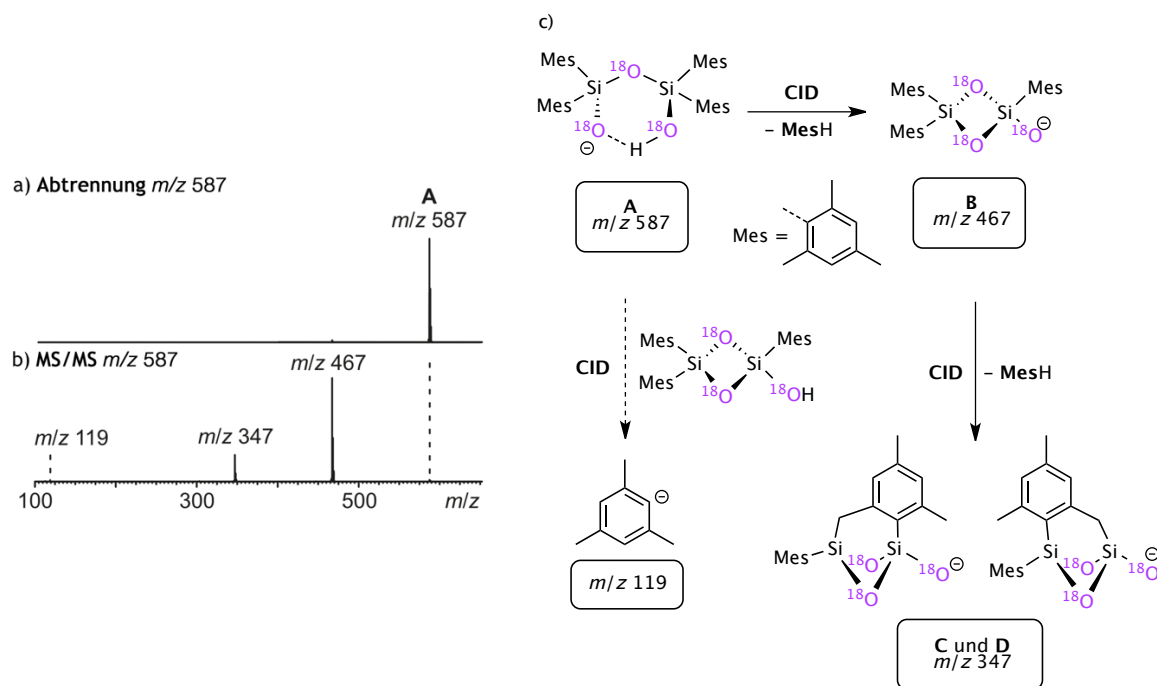
Zur Untersuchung des Einflusses von Wasser auf das Siloxandiol im Festkörper wurde eine Lösung von **6a** in Benzol jeweils mit einem Überschuss H<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O versetzt, für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die ATR-IR-Spektren der verbliebenen Feststoffe sind in Abbildung II.14 aufgetragen. Das Spektrum von **6a+H<sub>2</sub>O** zeigt zwei Absorptionsbanden bei  $\tilde{\nu} = 3590$  und  $3672\text{ cm}^{-1}$  für intramolekular verbrückte Silanolgruppen. Die Werte stimmen sehr gut mit den Beobachtungen in den Benzol-IR-Spektren überein. Zusätzlich lässt sich eine stark verbreiterte Bande zwischen  $\tilde{\nu} = 3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  Wassermolekülen im Verbund zuordnen, die gut ersichtlich nicht mit dem Siloxandiol interagieren.<sup>[58d]</sup> Vergleicht man nun diese Ergebnisse mit dem Spektrum für **6a+D<sub>2</sub>O**, finden sich erneut die Banden für intramolekular verbrückte Silanolgruppen bei  $\tilde{\nu} = 3595$  und  $3666\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich erscheinen zwei Streckschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 2500$  bzw.  $2660\text{ cm}^{-1}$ , die adsorbiertem D<sub>2</sub>O im Verbund zugeordnet werden können.<sup>[58d]</sup> Zusätzlich stützt dieses Experiment die Beobachtungen der H/D-Austauschexperimente von Tetramesitylsiloxandiol in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (s. Kapitel 2.3.3). Abschließend lässt sich feststellen, dass sich das Siloxandiol nach der Behandlung mit wässrigen organischen Lösungen vom wasserfreiem **6a** strukturell unterscheidet. So zeigt **6a** keine Banden für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, koordiniert über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu Et<sub>2</sub>O, nicht jedoch zu anwesenden Wassermolekülen. Eine Erklärung hierfür könnten die stark

abschirmenden Mesitylliganden sein, die darüber hinaus auch stark die Wechselwirkung der Silanolreste dirigieren. In der vorhandenen Literatur finden sich bis dato nur eine geringe Anzahl an Beispielverbindungen mit Silanol-Wasser-Wechselwirkungen im Festkörper.<sup>[36a, 36c, 36d, 36g, 116]</sup> Im Falle des oktaedrischen Disilanol-dihydrats  $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (bipy = bipyridyl), erscheinen die Absorptionsbanden zwischen  $\tilde{\nu} = 3560\text{--}3150 \text{ cm}^{-1}$  für die Silanol-Streckschwingung im Festkörper. Die beiden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sind hierbei intermolekular mit den Silanolresten über schwache Wasserstoffbrückenbindungen verbrückt.<sup>[117]</sup> Das IR-Spektrum im Festkörper von Verbindung **7a** weist interessante Gemeinsamkeiten und Differenzen mit den zuvor diskutierten IR-Spektren auf. Zum einen finden sich zwei charakteristische Silanol-Streckschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 3595$  und  $3678 \text{ cm}^{-1}$ , was auf die Existenz zweier Koordinationsmodi der Silanolgruppen im Festkörper schließen lässt. Zum anderen findet sich eine charakteristische Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 2161 \text{ cm}^{-1}$ , die der klassischen Si–H-Streckschwingung in organischen Silanen zugeordnet werden kann.<sup>[118]</sup> Hierbei zeigt sich, dass keine Wechselwirkung des Silan-Wasserstoffatoms mit einer benachbarten Silanolgruppe stattfindet, da sonst eine deutliche Rotverschiebung der Bande erwartet werden würde.<sup>[119]</sup> In Konsequenz liegt das Tetramesitylsiloxanol im Festkörper entweder monomer ohne Wechselwirkungen oder durch schwache intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verbrückt vor.

### 2.3.6 Untersuchung und Reaktivität von Tetramesitylsiloxandiol in der Gasphase

Um einen tieferen Einblick in die Reaktivität des Tetramesitylsiloxandiol zu erlangen, wurden zusätzlich eine Reihe an Gasphasenexperimenten mithilfe eines Fourier-Transform Ionen-Cyclotron Resonanz Massenspektrometers (ESI-FT-ICR-MS) durchgeführt.<sup>2</sup> Dabei stand vor allem die Untersuchung der Gasphasenhydrolyse im Vordergrund, wobei von der Annahme ausgegangen wurde, dass Sauerstoff-Austauschreaktion des deprotonierten Siloxandiols eine Rolle spielen könnten. Zunächst wurden jedoch mithilfe von Tandem-MS-Experimenten und DFT-Berechnungen mögliche Gasphasenfragmente von Tetramesitylsiloxandiol analysiert, wobei auch die korrekte Verteilung der unterschiedlich markierten Sauerstoffatome im Molekül bestätigt werden konnte. Die Analyse erfolgte ausgehend des dreifach <sup>18</sup>O-markierten Isotopologes **6g**, das im negativen Messmodus des ESI-MS-Spektrums als einfach deprotoniertes Fragment  $[\text{Mes}_2(^{18}\text{OH})\text{Si}(^{18}\text{O})\text{Si}(^{18}\text{O})\text{Mes}_2]^-$  (**A**;  $m/z = 587$ ) isoliert werden konnte (s. Abbildung II.15). Durch Fragmentierung der selektierten Masse **A** wurden mittels der Methode *collision-induced dissociation* (CID) drei verschiedene Fragmente (**B-D**;  $m/z = 567, 347$  und  $119$ ) detektiert. Das Fragment **B** bildet sich hierbei durch den einfachen Verlust eines ungeladenen Mesitylliganden. Wird daraufhin ein weiteres Ligandenfragment abgespalten, sind die beiden Fragment-Isomere **C** und **D** zugänglich. Zur strukturellen Zuordnung der erhaltenen Masse/Ladungsverhältnisse wurden anschließend DFT-Rechnungen durchgeführt (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPD). Wie in Abbildung II.15 ersichtlich wird, entsteht zunächst das Fragment **B**  $[\text{Mes}_2\text{Si}(^{18}\text{O}_2)\text{Si}(^{18}\text{O})\text{Mes}]^-$ , das durch die formale intramolekulare Substitution eines Mesitylliganden unter Ausbildung eines Sauerstoff-verbrückten Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring gebildet werden kann. Die Fragmente **C** bzw. **D** entstehen nach Abspaltung eines weiteren Äquivalentes Mesitylen unter Bildung einer Si-C-Bindung über eine *ortho*-ständige Methylgruppe des Liganden. Gemäß der durchgeführten Strukturoptimierung zeigen die beiden Fragment-Isomere **C** und **D** nur geringfügige Energieunterschiede, weshalb beide Strukturen in Betracht gezogen werden können. Zusätzlich wird das Fragment  $m/z = 119$  im MS/MS-Spektrum erhalten, das einem anionischen Mesitylliganden zugeordnet werden kann. Es gilt an dieser Stelle zu erwähnen, dass bei allen beobachteten Kollisionsfragmenten die Si–O–Si-Bindung des Rückgrats unbeschädigt bleibt, was durch die DFT-berechneten Strukturen bestätigt wird. Dies unterstreicht abermals die enorme Stabilität der Silizium-Sauerstoff-Bindung des Siloxandiols, die in den vorangegangenen Lösungsexperimenten nicht aktivierbar war. Darüber hinaus zeigen die Experimente in der Gasphase, dass es möglich ist, durch intramolekulare Substitution eine Cyclisierung des Siloxandiols zu einem neuen Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring zu erreichen.

<sup>2</sup> Sämtliche massenspektrometrischen Analysen die in diesem Kapitel beschrieben sind, wurden von Dr. U. Warzok unter der Leitung von Prof. C. Schalley (FU Berlin) durchgeführt.



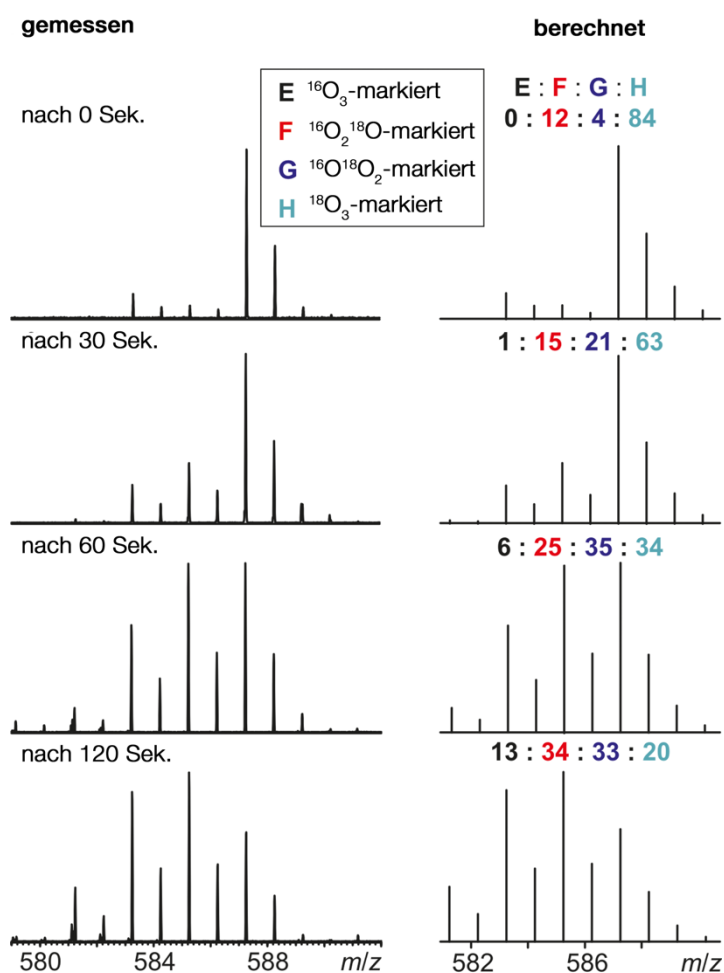
**Abbildung II.15:** a) ESI-MS Spektrum des deprotonierten **6g**; b) MS/MS-Fragmentierungsexperiment (CID, collision-induced dissociation) von **6g**; c) Schematische Darstellung des Fragmentierungspfads zu den DFT-postulierten Gasphasenfragmenten **B-D** (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPD).

Da keines der bisher durchgeführten Experimente eine  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Austauschreaktion des Siloxandioms in Lösung zeigte, wurde anhand des Siloxandiolanions (Fragment **A**) versucht, den entsprechenden Versuch in der Gasphase umzusetzen. Die Fragestellung bezog sich darauf, ob eine  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Austauschreaktion prinzipiell an diesem System möglich ist und ob dabei ein Austausch an allen drei Positionen abläuft. Ein Austausch am Siloxanrückgrat würde implizieren, dass die Hydrolyse des gespannten Siloxans reversibel ist oder zumindest wieder ein gespannter  $\text{Si}_2\text{O}_2$ -Vierring als Übergangszustand der Austauschreaktion vorliegt. Eine alternative Route beinhaltet, dass ein Siloxandiol in zwei Silandiole zerfällt an denen der Sauerstoff-Austausch stattfindet und sich anschließend durch Dimerisierung ein umgelagertes Siloxandiol bildet.

Für die Durchführung des Experiments wurde erneut das deprotonierte, dreifach markierte Isotopolog **6g** benutzt, in einem Hexapol eines FT-ICR-Massenspektrometers akkumuliert und dort mit unmarkiertem, gasförmigen  $\text{H}_2\text{O}$  zur Reaktion gebracht (s. a. Abschnitt V). Im Anschluss wurden die Ionen in die ICR-Zelle geleitet und dort analysiert. Um die Kinetik der Reaktion zu untersuchen, wurden Messungen bei unterschiedlichen Reaktionszeiten durchgeführt (0.1–180 s). Die entsprechende Sammelzeit wurde schrittweise den Reaktionszeiten angepasst, um optimale oder vergleichbare Messergebnisse zu erhalten, da es nicht möglich war, alle Experimente mit der gleichen Sammelzeit durchzuführen. Abbildung II.16 zeigt den Reaktionsverlauf der Hydrolyse von **6g** in der Gasphase exemplarisch anhand von vier Massenspektren nach  $T = 0, 30, 60$  bzw. 120 Sekunden Reaktionszeit. Zum Zeitpunkt  $T = 0$  s finden sich neben dem Isotopenverhältnis des dreifach markierten Isotopologes **H** auch noch geringe Anteile der Verbindungen **F** und **G**. Diese nicht vollständig markierten Verbindungen entstehen bei der Synthese von **6g** und wurden für dieses Experiment nicht explizit abgetrennt. Nach  $T = 30$  s hat der Anteil des Ausgangsisotopologes **H** bereits abgenommen,

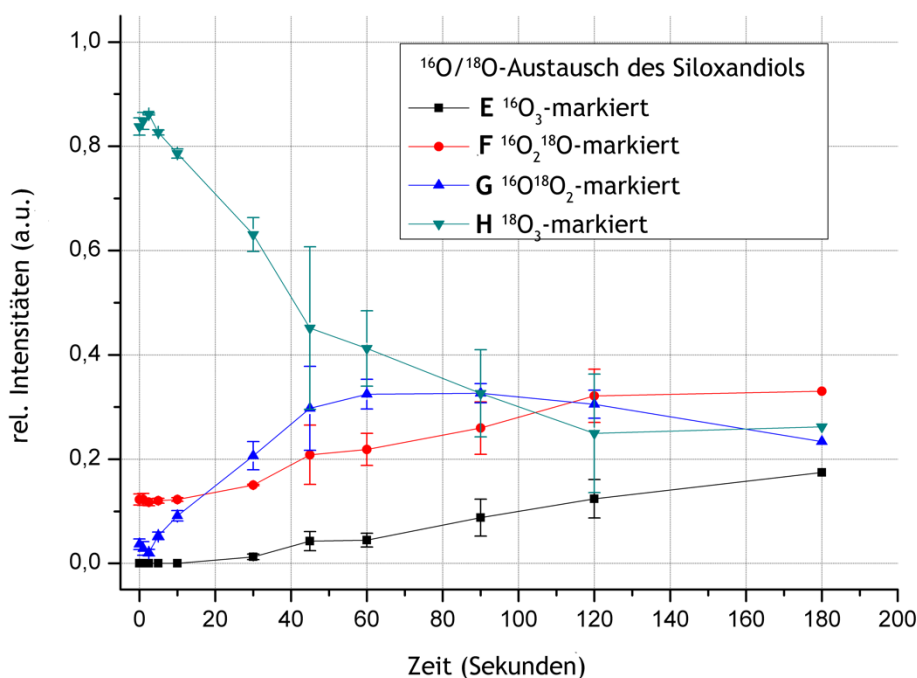


wohingegen die zwei- und einfach markierten Verbindungen **F** und **G** an Intensität gewinnen. Auch die Bildung der komplett ausgetauschten Verbindung **E** kann bereits registriert werden. Nach weiterem Ablauf des gleichen Zeitintervalls ( $T = 60$  s) ist der Anteil des Eduktes **H** bereits um weniger als 50 % reduziert und liegt etwa in derselben Menge wie die zweifach  $^{18}\text{O}$ -markierte Verbindung **G** vor. Hierbei zeigt sich weiter, dass Verbindung **G** eine stabile Zwischenstufe in der Austauschreaktion darstellt, da diese nach einer Minute Reaktionszeit den höchsten Zuwachs aller möglichen Isotopenverbindungen erfahren hat. Relativ zu deren Startwert, hat sich die zweifach substituierte Verbindung **F** nach dieser Zeit bereits verdoppelt. Die relative Intensität der dreifach ausgetauschten Spezies **E** wurde bis zu diesem Zeitpunkt sogar versechsfacht. Nach Verstreichen von weiteren 60 Sekunden ( $T = 120$  s) wurde ein letztes Spektrum aufgenommen, wobei sich die Intensität der Verbindung **H** fast halbiert hat und die zweifach markierte Verbindung **G** einen stabilen Wert erreicht hat. Dahingegen hat sich das Verhältnis deutlich seitens der einfach markierten Verbindung **F**, sowie der komplett Isotopen-ausgetauschten Spezies **E** verlagert. Letztere hat in der gegebenen Zeit nochmals ihre Intensität verdoppelt.



**Abbildung II.16:** Links: ESI-MS-Spektren des  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Gasphasenaustausches des deprotonierten Siloxandiol **6g** mit gasförmigem  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  in einem Hexapol eines FT-ICR-Massenspektrometers; gemessene ESI-MS-Spektren nach selektierten Reaktionsintervallen; Rechts: Berechnete Isotopenmuster entsprechend der relativen Verhältnisse der gebildeten Isotopologe (**E-H**).

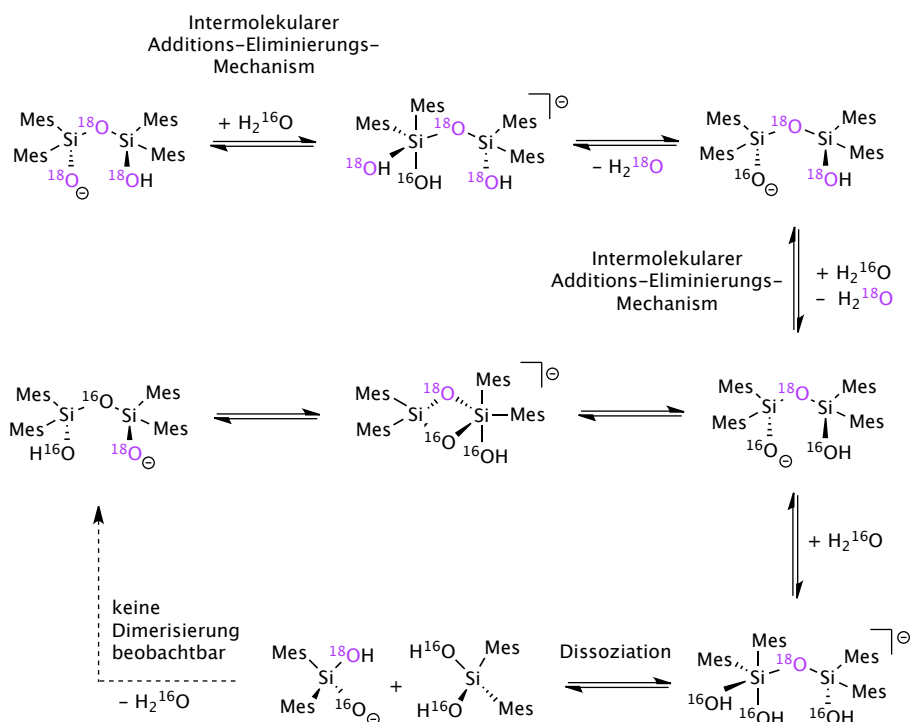
Trägt man die relativen Intensitäten der vier Spezies **E–H** über die gesamte Reaktionszeit auf, ist der Verlauf der gesamten Austauschreaktion einfacher nachzuvollziehen (s. Abbildung II.17). Es ist deutlich erkennbar, dass **H** über den gesamten Verlauf der Reaktion stetig abnimmt, bis sich der Wert ab ca.  $T = 120$  s stabilisiert. Der Anteil an **G** nimmt bis etwa  $T = 45$  s Reaktionszeit schnell zu und bleibt dann annähernd konstant. Die Bildung des Isotopomers **F** setzt deutlich ab etwa  $T = 30$  s ein und verläuft dann relativ stetig. Ähnliches gilt für den Verlauf der Bildung von **E**: Nach einer Induktionsphase mit sehr langsamer Bildung bis etwa  $T = 45$  s verläuft die Kurve näherungsweise parallel zu der von **F**, was auf sehr ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten und auf ein mögliches Gleichgewicht der beiden Spezies hindeutet. Zum Zeitpunkt  $T = 180$  s stellt sich ein Gleichgewichtszustand der Austauschreaktion ein, sodass keine signifikanten Intensitätsverlagerungen mehr beobachtet werden konnten. Aus diesem Grund wurde die Austauschreaktion nicht jenseits der 3-Minuten-Marke weiterverfolgt.



**Abbildung II.17:** Reaktionsverlauf der  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Austauschreaktion von **6g** mit  $\text{H}_2\text{O}$  in der Gasphase, dargestellt anhand der relativen Intensitäten der Isotopomere (**E** = schwarz, **F** = rot, **G** = blau, **H** = grün) über der Reaktionszeit; Die Verbindungslinien dienen dem schnelleren Verständnis und stellen keine Kurvenfits dar.

Es konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz zu allen Experimenten in Lösung der vollständige Sauerstoffaustausch des Siloxandiols **6g** in der Gasphase gelang. Um diese Reaktion zu erhalten, muss zwangsläufig eine der stabilen Si–O-Bindung des Siloxan-Rückgrats gespalten werden. Anhand einiger mechanistischer Betrachtungen werden in Schema II.23 die möglichen Einzelschritte des  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Austausches dargestellt und im Folgenden diskutiert. Aufgrund der Reaktionsbedingungen im Hochvakuum ( $P = 10^{-5}$  mbar), kommt der Dissoziations-Reassoziationsmechanismus als Reaktionsverlauf nicht in Betracht. Die intermediär gebildeten Teilfragmente wären wahrscheinlich zu flüchtig gewesen und aufgrund dessen nicht dimerisiert. Infolgedessen kommt als alternativer Reaktionsweg nur ein intermolekularer Additions-Eliminierungsmechanismus in Frage, der sich durch

die Bildung eines intermediären Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringes auszeichnet. Es ist anzunehmen, dass zuerst das anionische Substrat **A** ein H<sub>2</sub>O-Molekül deprotoniert und daraufhin von einem OH<sup>−</sup> nukleophil angegriffen wird. Bei diesem Schritt wird eines der beiden Siliziumatome intermediär fünffach koordiniert und anschließend unter Abspaltung eines Moleküls H<sub>2</sub><sup>18</sup>O der erste Sauerstoff-Austausch vollzogen. Vergleichbare, penta-koordinierte Silanol-Intermediate wurden bereits im Kontext der Initialschritte der Sol-Gel-Synthese postuliert und sind deshalb auch hier plausible Zwischenstufen.<sup>[120]</sup> Die Substitution eines zweiten Sauerstoffatoms funktioniert folglich analog zum eben beschriebenen Mechanismus. Für den Austausch des letzten Sauerstoffatoms im Rückgrat der Verbindung erfolgt ein intramolekularer, nukleophiler Angriff eines Silanolat-Restes am benachbarten Siliziumatom. Dabei wird einerseits das Siliziumatom fünffach koordiniert und andererseits ein hoch gespannter Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring ausgebildet. Dieses Schlüsselintermediat ermöglicht nun die einfache Bindungsspaltung einer der beiden Si<sup>−18</sup>O-Bindungen, wobei gleichzeitig die Ausbildung des neuen Rückgrates erfolgt. Das gebildete, einfach markierte Isomer kann abschließend mittels des beschriebenen intermolekularen Additions-Eliminierungs-Mechanismus zu der gänzlich unmarkierten Verbindung reagieren.



**Schema II.23:** Vorgeschlagener Mechanismus der <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O-Austauschreaktion des deprotonierten Anions von **6g** mit H<sub>2</sub>O in der Gasphase.

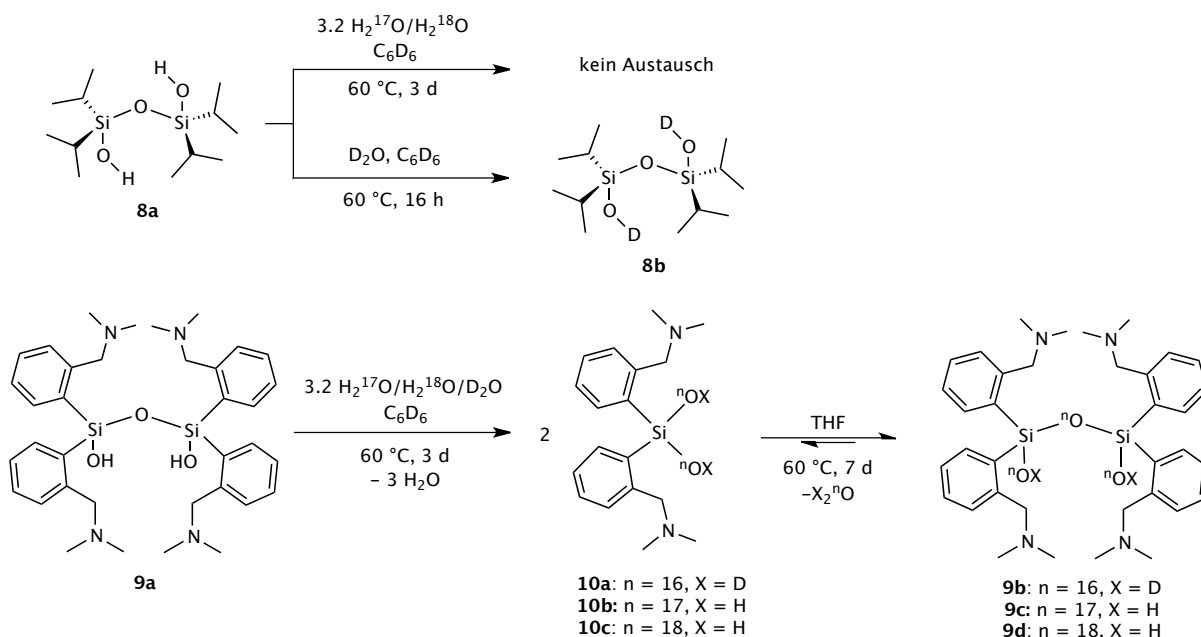
Dass die hier gezeigten Austauschprozesse nur in der Gasphase, nicht jedoch in Lösungen ablaufen, liegt an den markanten Differenzen der Reaktionsbedingungen. Zunächst erfolgen alle hier diskutierten Gasphasenreaktionen ausgehend vom deprotonierten Anion der Verbindung **6g**, das mit dem SiO<sup>−</sup>-Rest einen deutlich stärker nukleophilen Charakter im Vergleich zum dem in Lösung aufweist. Darüber hinaus lässt das Gasphasenexperiment ausschließlich die Konfrontation der Reaktionspartner zu, wohingegen im Falle der Flüssigreaktion auch Lösemittelmoleküle mit dem Substrat interagieren können und dessen Reaktivität beeinflusst werden kann. Ähnlich verhält es sich

für die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  als Substrat. Im Gegensatz zu der Reaktion in Lösung kann die Bindungsenergie des Wassermoleküls zum Siloxandiol-Anion in der Gasphase nicht einfach freigesetzt werden, da unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vergleichsweise nur sehr wenige Kollisionspartner anwesend sind. Sie verbleibt folglich als Schwingungsanregung innerhalb des Intermediates, wodurch intramolekulare Umlagerungen energetisch zugänglich sind, die in Lösung nicht stattfinden würden. Anhand dieser Umstände lassen sich die Beobachtungen in der Gasphase erklären, die bei der Reaktion in Lösung nicht beobachtet werden konnte.

## 2.3.7 Reaktivitätsstudien der strukturell verwandten Siloxandiole

Tetraisopropylsiloxandiol (**8a**) und1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (**9a**)

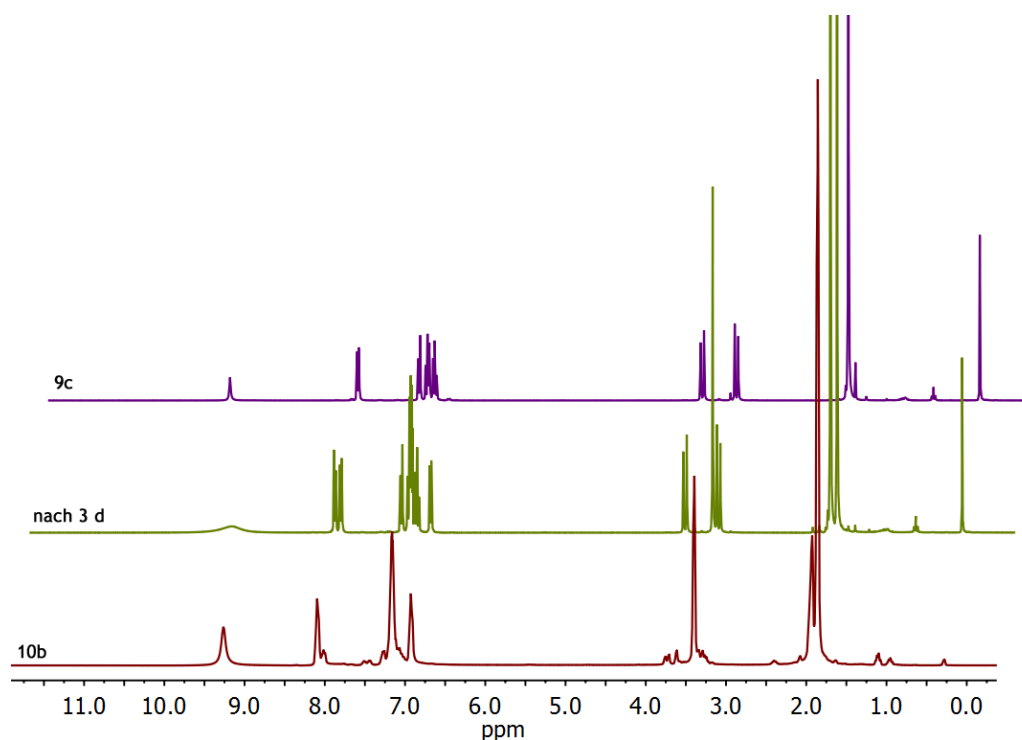
Neben dem bereits ausführlich diskutierten Tetramesitylsiloxandiol **6a** waren auch noch zwei weitere Verbindungen derselben Substanzklasse Gegenstand der hier ausgeführten Arbeiten. So wurden die beiden Organosiloxandiole 1,1,3,3-Tetraisopropylsiloxandiol **8a** und 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-disiloxandiol **9a** gemäß der Literaturvorschriften dargestellt und anschließend diversen Reaktivitätsstudien unterzogen. Vergleicht man beide Verbindungen strukturell mit Tetramesitylsiloxandiol **6a**, zeigen sich markante Unterschiede. **8a** besitzt aufgrund der sterisch geringfügig anspruchsvollen Liganden eine geringere Abschirmung der Silanolgruppen, was einerseits zu einer anderen Löslichkeit und andererseits zu einer unterschiedlichen Reaktivität der Verbindung führt. So ist **8a** anders als **6a** beispielsweise nicht in apolaren Lösemitteln wie *n*-Pentan löslich und weist eine starke Tendenz zu intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen über die Silanoleinheiten im Festkörper auf. Dem gegenüber steht das Siloxandiol **9a**, das aufgrund der vorhandenen (Dimethylamino)methyl]phenylliganden vier zusätzliche intramolekulare Donorfunktionen zur Verfügung hat.



**Schema II.24:** Hydrolyse von **8a** und **9a** mit  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Um das Hydrolyseverhalten der Siloxandiole zu untersuchen, wurden von beiden Verbindungen Benzol-Lösungen hergestellt und jeweils mit einem kleinen Überschuss  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  versetzt. Anschließend wurden beide Lösungen auf  $60^\circ\text{C}$  temperiert und nach drei Tagen NMR-spektroskopisch untersucht (s. Schema II.24). Während sich bei der isopropylsubstituierten Verbindung **8a** auch nach längerer Reaktionszeit keine Veränderung im  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum feststellen ließ,

zeigten sich im Spektrum der Verbindung **9a** maßgebliche Veränderungen. So konnte mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nach drei Tagen Reaktionszeit die fast quantitative Bildung des jeweiligen Hydrolyseproduktes **10b** bzw. **10c** nachgewiesen werden. Das Silandiol wurde bereits früher von BELZNER und Mitarbeitenden als Produkt der Hydrolyse von **9a** in Gegenwart von nassem Benzol beschrieben und charakterisiert.<sup>[121]</sup>

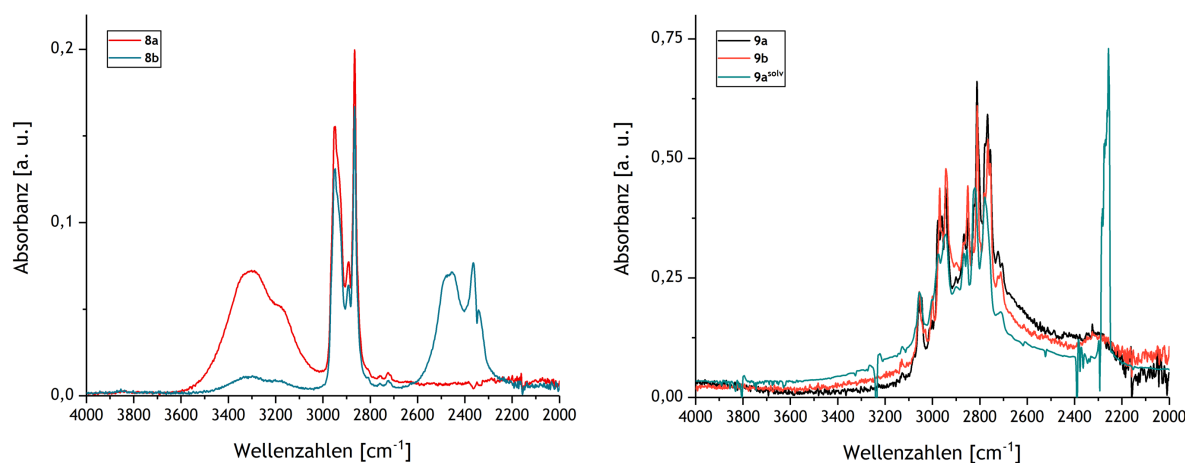


**Abbildung II.18:**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Dokumentation des Reaktionsverlaufs von **10b** zu **9c** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Unten:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10b**; Mitte:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10b** unter Bildung von **9c** nach 3 d Reaktionszeit; Oben:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9c** nach vollständiger Rekondensation.

Die Bildung von **10b** konnte zusätzlich anhand der Aufnahme eines  $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums nachgewiesen werden. Für die beiden OH-Gruppen lässt sich dabei ein breites Singulett bei  $\delta = 48$  ppm zuweisen. Wird das Silandiol **10b** bzw. **10c** isoliert, getrocknet und anschließend mit wasserfreiem THF unter Rückfluss gekocht, lässt sich schrittweise unter Wasserabspaltung die Kondensation zweier Silandiole zum  $^{17/18}\text{O}$ -markierten Verbindungen **9c** bzw. **9d** beobachten. Dieses Experiment verdeutlicht, dass über einen zweistufigen Reaktionsprozess alle drei vorhandenen Sauerstoffatome des **9a** ausgetauscht werden können. Im Vergleich zu der in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Hydrolyse von **6a** gelingt der Austausch bei **9a** in apolarer Lösung unter vergleichsweise milden Bedingungen und ohne Zugabe von Additiven. Die Ursache dafür kann in den elektronischen Eigenschaften der Dimethylaminoliganden vermutet werden. Das entsprechende  $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **9c** liefert zwei stark verbreiterte Singuletts im Verhältnis 1:2, einmal für das Siloxansauerstoffatom bei  $\delta = 65$  ppm sowie für die beiden Silanolgruppen bei  $\delta = 48$  ppm. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen nahtlos mit den Beobachtungen für das dreifach  $^{17}\text{O}$ -markierte Tetramesitylsiloxandiol **6f** überein. Anhand der Erkenntnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **9a** wird gut ersichtlich, dass aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen und den

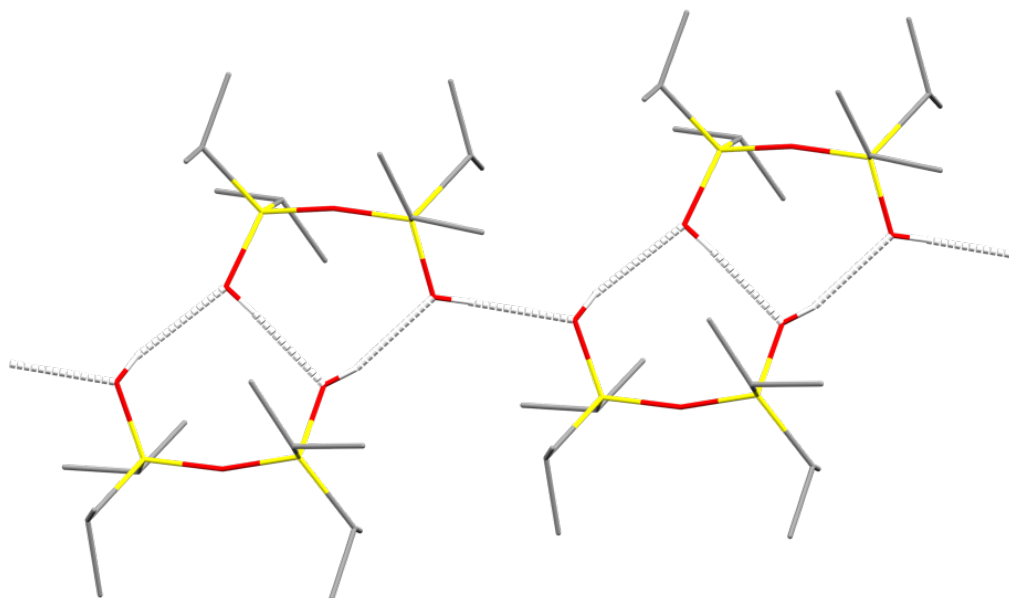
Aminofunktionalitäten eine einfache Deprotonierung der OH-Gruppe möglich ist. Zusätzlich liegen zwei weitere freie Aminosubstituenten vor, die als intermolekulare Protonenakzeptoren fungieren und somit beispielsweise  $\text{H}_2\text{O}$  deprotonieren können. Verglichen mit dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gasphasenaustausch von **6a** verläuft der Mechanismus bei der Bildung von **9c** bzw. **9d** allerdings nicht konzertiert, sondern über zwei getrennte Stufen. So greift das gebildete  $^{17/18}\text{OH}^-$  nach Deprotonierung eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls durch ein Aminstickstoffatom nukleophil an dem Lewis-sauren Siliziumzentrum unter Spaltung des Si-O-Rückgrats an und eliminiert im Folgenden unter Reprotonierung zwei Moleküle **10b** bzw. **10c** (Additions-Eliminierungs-Mechanismus). Als Triebkraft des ersten Schrittes dient sowohl die Entropieerhöhung der Reaktion als auch die intramolekulare Stabilisierung über Wasserstoffbrückenbindung des gebildeten Produktes **10b** bzw. **10c**. Im zweiten Schritt muss zusätzlich Energie ( $\Delta$ ) aufgewendet werden, um erneut die Kondensation des Silandiols zu ermöglichen. Setzt man **8a** gegenüber  $\text{D}_2\text{O}$  in Benzol aus, lässt sich nach Erwärmen der Reaktionslösung über die Dauer einer Nacht eine vollständige Deprotonierung des Siloxandiols (**8b**) mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie feststellen. **9a** reagiert mit  $\text{D}_2\text{O}$  nach dem zuvor beschriebenen Mechanismus und liefert nach Rekondensation von **10a** quantitativ das vollständig deuterierte **9b**. Verglichen mit dem H/D-Austausch von **6a** mit  $\text{D}_2\text{O}$  reagieren beide Siloxandiole **8a** und **9a** wesentlich schneller unter den gegebenen Bedingungen, was wahrscheinlich an der polareren Natur und der erhöhten Acidität beider Moleküle liegt. Zusätzlich wurden von beiden Siloxandiolen die Festkörper-IR-Spektren vor und nach Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen, die im Folgenden diskutiert werden (s. Abbildung II.19).



**Abbildung II.19:** ATR-IR-Spektren vor bzw. nach dem H/D-Austausch von **8a** zu **8b** (links) und **9a** zu **9b** (rechts) im Festkörper bzw. in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung (**9a<sup>solv</sup>**).

Das Tetraisopropylsiloxandiol **8a** weist zwei stark verbreiterte OH-Streckschwingungen im Bereich von  $\tilde{\nu} = 3050\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Maxima der jeweiligen Banden liegen bei  $\tilde{\nu} = 3178$  bzw.  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der Bandenlagen und der Existenz zweier unterscheidbarer Maxima ist anzunehmen, dass das Molekül über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert vorliegt. Dies entspricht früheren Beobachtungen von Röntgen-Einkristalluntersuchungen von **8a**, wie zu einem späteren Zeitpunkt noch ausführlicher beschrieben wird (s. Abbildung II.20).<sup>[122]</sup> Die gemessenen Schwingungsenergien stimmen hervorragend mit denen für **6a** und anderen Silanolen im Festkörper

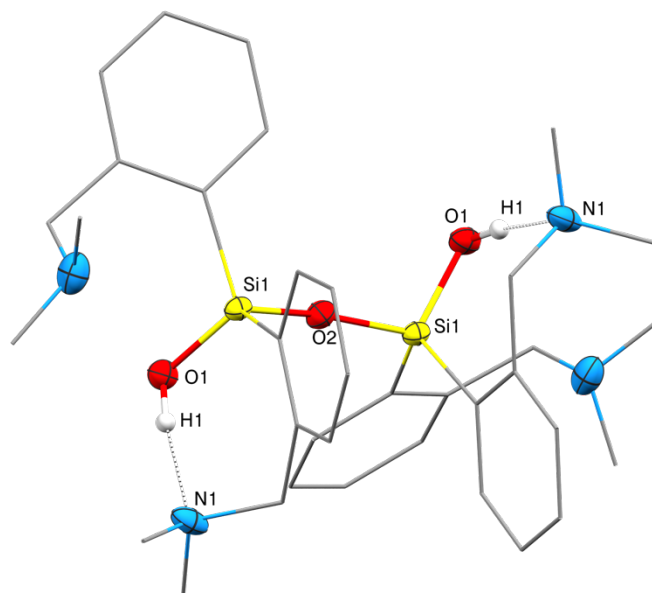
überein.<sup>[32]</sup> Spektroskopiert man nun die Verbindung nach dem H/D-Austausch **8b**, so zeigt sich eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbanden in den Bereich geringerer Energien. Zwischen  $\tilde{\nu} = 2300$  und  $2600\text{ cm}^{-1}$  finden sich drei Maxima bei  $\tilde{\nu} = 2341$ ,  $2363$  bzw.  $2460\text{ cm}^{-1}$ . Die ersten beiden Energien können den OD-Schwingungen der intermolekular verbrückten Silanolgruppen zugewiesen werden. Das höchste Schwingungsmaximum ist deutlich breiter und kann D<sub>2</sub>O an der Oberfläche zugeordnet werden.<sup>[58d]</sup> Deutlich komplizierter verhält sich die Interpretation der Festkörper-IR-Spektren von **9a** bzw. seinem Isotopomer **9b**. Die in Abbildung II.19 gezeigten IR-Spektren zeigen keine OH-Absorptionsbanden im klassischen Silanol-Streckschwingungsbereich von  $\tilde{\nu} = 3750\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ . Stattdessen besitzt **9a** eine sehr schwach ausgeprägte, stark verbreiterte Bande bei etwa  $\tilde{\nu} = 2300\text{ cm}^{-1}$ , die im Spektrum von **9b** schwach zu  $\tilde{\nu} = 2000\text{ cm}^{-1}$  verschoben auftaucht. Bestätigt wird diese Beobachtung durch die Aufnahme eines IR-Spektrums von **9a**<sup>solv</sup> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Anhand dieses Spektrums lässt sich deutlich die Silanol-Streckschwingung als scharfe Bande mit Maximum bei  $\tilde{\nu} = 2256\text{ cm}^{-1}$  detektieren, die aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindung zu den Aminfunktionalitäten des Liganden stark rotverschoben erscheint.



**Abbildung II.20:** Ausschnitt aus der Silanol-verbrückten Polymerstruktur von **8a** im Festkörper in „capped stick“-Darstellung (Si = gelb, O = rot, C = grau, H = weiß). Alle nicht wechselwirkenden Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.<sup>[122]</sup>

Wie in Abbildung II.20 sichtbar ist, liegt **8a** im Festkörper als stark vernetzte Clusterstruktur vor, die über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen miteinander wechselwirken. Dabei fungieren die Silanolreste sowohl als Wasserstoffbrückenakzeptoren als auch als entsprechende Donoren.<sup>[122]</sup> Durch langsames Abdampfen einer Lösung von **9a** in Benzol, war es möglich Einkristalle der Verbindung zu züchten. Die Verbindung **9a** konnte bereits zuvor röntgenkristallographisch bestimmt werden, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit als unbekanntes Polymorph kristallisiert und wird im Folgenden charakterisiert (s. Abbildung II.21).





**Abbildung II.21:** Struktur von **9a** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome bis auf H1 wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Selbiges wurde auf der Elektronendifferenzkarte gefunden und frei verfeinert. Alle Kohlenstoffatome sind als Drahtmodell simplifiziert dargestellt.

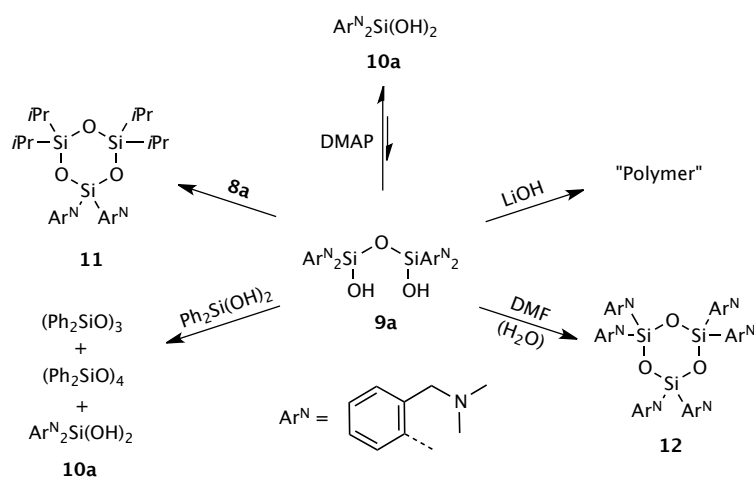
**Tabelle II.8:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **9a** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-O1	1.6214(16)	O1-Si1-O2	108.71(6)
Si1-O2	1.6262(6)	Si1-O2-Si1	163.46(14)
O1-H1	0.84(3)	Si1-O1-H1	111(2)
H1-N1	1.85(4)	O1-H1-N1	170(7)
O1...N1	2.687(2)	O1-Si1...Si1-O1	143(1)

Entgegen der anderen beiden Siloxandiole weist **9a** im Festkörper starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen und den Amingruppen der Phenylliganden auf. Das Siloxandiol kristallisiert als Monomer in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_12_12$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Moleküle ( $Z = 4$ ) und die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül des Siloxandials. Die strukturdirigierenden Elemente von **9a** sind die *N*-Donorliganden des Systems, die zu den beiden Silanolprotonen starke, fast lineare intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden ( $\text{O1-H1-N1} = 170(7)^\circ$ ). Die Distanz dieser Wechselwirkung beträgt dabei  $\text{O1}\cdots\text{N1} = 2.687(2)$  Å, was im Vergleich zu ähnlichen Systemen als starke, attraktive Wechselwirkung klassifiziert werden kann.<sup>[35h, 123]</sup> In Folge dessen weist die Verbindung einen  $\text{O1-Si1}\cdots\text{Si1-O1}$  Torsionswinkel von  $143(1)^\circ$  auf, was einer *trans*-Stellung der beiden Silanolgruppen entspricht. Aufgrund der starken intramolekularen Wechselwirkungen spielen anders als bei vielen Silanolen bei der Festkörpergeometrie von **9a** intermolekulare Wechselwirkungen

keine tragende Rolle. Die strukturgebenden Liganden von **9a** haben folglich einen erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit und das chemische Reaktionsverhalten des Siloxandiols. Die analysierten Eigenschaften von **9a** erklären somit das unterschiedliche Reaktionsverhalten – insbesondere das Hydrolyseverhalten – gegenüber der mesitylsubstituierten Verbindung **6a**.

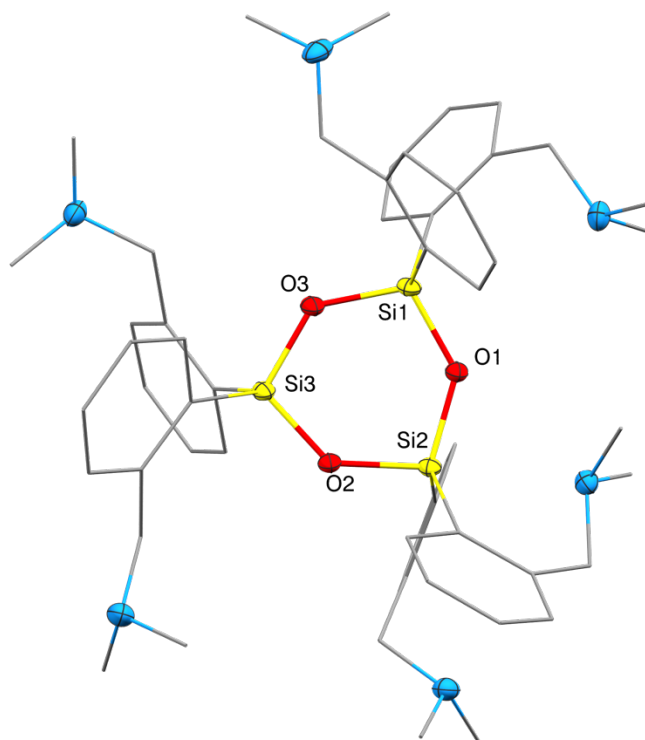
Zusätzlich wurde mithilfe diverser Experimente das Kondensationsverhalten von **9a**, mit und ohne Gegenwart von Additiven oder Reaktionspartnern, studiert (s. Schema II.25). Dabei stand die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Basen auf das Siloxandiol im Vordergrund. Es wurden jeweils Lösungen von **9a** mit überschüssigen Mengen von Dimethylaminopyridin (DMAP) bzw. LiOH versetzt und für zehn Tage zur Reaktion gebracht. Beide Ansätze zeigten nach Ablauf der Reaktionszeit unterschiedliche Ergebnisse. Im Falle der Zugabe von DMAP lässt sich nach zehn Tagen die Bildung eines Gleichgewichtes zwischen dem Edukt und dem Silandiol **10a** beobachten, wohingegen die Hydroxidbase nach Ablauf der selben Zeit zur nicht identifizierbaren Polymerisation der Verbindung führt. Begründen lässt sich dies durch die Gegenwart stark nukleophiler Hydroxidionen, die die Polymerisation kleinerer Silanoleinheiten begünstigen und als aktive Spezies in anderen Polymerisationsreaktionen fungieren.<sup>[124]</sup>



**Schema II.25:** Kondensationsexperimente ausgehend von **9a**.

Gibt man zu einer Lösung von **9a** jeweils ein Äquivalent von **8a** bzw. Diphenylsilandiol  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  und lässt die Mischung für eine Woche bei erhöhter Temperatur reagieren, zeigen sich anschließend bei der NMR-spektroskopischen Analyse zwei verschiedene Reaktionsverläufe. Im Falle der Reaktion mit Tetraisopropylsiloxandiol (**8a**) lässt sich das cyclische Kondensationsprodukt **11** aus **8a** und den Silandiol **10a** identifizieren. In der Reaktion mit Diphenylsilandiol und **9a** werden nach wenigen Tagen die cyclischen Kondensationsprodukte  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_n$  ( $n = 3, 4$ ) des Additivs identifiziert, die neben der Ausgangsverbindung und **10a** vorliegen. Die NMR-Verschiebungen der erhaltenen Produkte stimmen gut mit denen in der Literatur beschriebenen Werten überein.<sup>[125]</sup> Offensichtlich fungiert **9a** bei der Selbstkondensation von Diphenylsilandiol katalytisch als Base; eine Reaktion, die schon im vorhergehenden Kapitel ausführlich beleuchtet wurde. Das dabei gebildete Wasser reagiert mit **9a** unter Hydrolyse zu **10a**. Setzt man **9a** für mehrere Tage erhöhten Temperaturen in kommerziell erhältlichem Dimethylformamid (DMF) aus, lässt sich nach drei Tagen die langsame Bildung des

cyclischen Kondensationsproduktes **12** beobachten (s. Schema II.25) Anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird ersichtlich, dass zunächst durch gelöstes  $\text{H}_2\text{O}$  die Hydrolyse zu **10a** abläuft. Im Folgeschritt findet in Gegenwart von DMF die Kondensationsreaktion zu dem entsprechenden Cyclotrisiloxan **12** statt. Selbiges Produkt wurde zuvor in einer anderen Reaktion durch Oxygenierung des Hexakisarylcyclotrisilans von BELZNER und Mitarbeitenden beschrieben. Die NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[121]</sup> Darüber hinaus gelang es, Einkristalle der Verbindung **12** zu isolieren, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.



**Abbildung II.22:** Struktur von **12** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Alle Kohlenstoffatome sind als Drahtmodell simplifiziert dargestellt.

**Tabelle II.9:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **12** mit Standardabweichungen in Klammern.

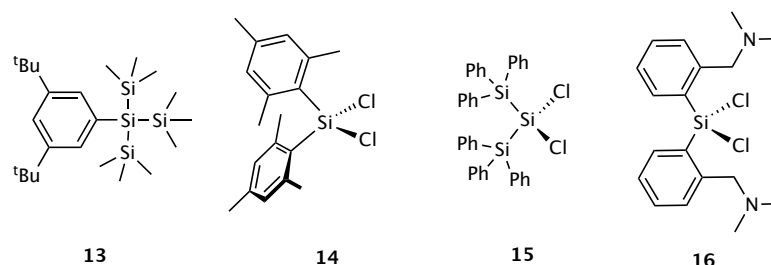
Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-O1	1.6339(13)	O3-Si1-O1	107.21(7)
Si1-O3	1.6450(14)	Si1-O1-Si2	135.39(8)
Si2-O1	1.6505(13)	O1-Si2-O2	102.68(6)
Si2-O2	1.6785(13)	Si2-O2-Si3	133.99(8)
Si3-O2	1.6785(13)	O2-Si3-O3	107.12(7)
Si3-O3	1.6394(13)	Si3-O3-Si1	131.21(8)

Das Cyclosiloxan **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . In der Elementarzelle befinden sich acht Moleküle ( $Z = 8$ ) und die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül. Alle drei Siliziumatome sind annähernd tetraedrisch koordiniert. Anhand der Bindungsabstände und -winkel

aus Tabelle II.9 wird ersichtlich, dass diese geringfügige Abweichungen zueinander aufweisen. Der zentrale Siloxanring befindet sich annähernd in einer Ebene, einzig das Sauerstoffatom O2 steht aufgrund der sterisch anspruchsvollen Arylliganden aus dieser aufgespannten Ebene heraus. Entgegen dem leichteren Homolog Kohlenstoff ermöglicht die Silizium-Sauerstoffbindung die Ausbildung solcher gespannten Si-O-Ringsysteme, was auf den starken Einfluss der negativen Hyperkonjugation in organischen Siloxanen zurückzuführen ist. Dabei wird Elektronendichte aus einem besetzten *no*-Orbital am Sauerstoff in das antibindende  $\sigma^*_{\text{Si-C}}$  Orbital transferiert, was in einer Si-O-Si-Winkelaufweitung und Delokalisierung der  $\sigma$ -Bindung resultiert.<sup>[112b, 126]</sup> Die Umsetzung des cyclischen Siloxans mit H<sub>2</sub>O führt unter Hydrolyse der Si-O-Bindungen zurück zu dem Silandiol **10a**.

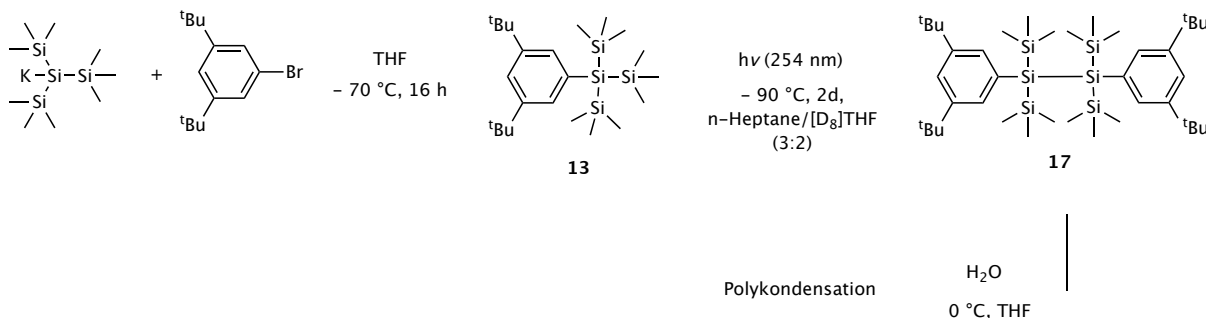
### 2.3.8 Darstellung und Hydrolyse niedervalenter Siliziumverbindungen

Ein zusätzlicher Aufgabenteil war die Entwicklung und Synthese weiterer subvalenter Siliziumverbindungen, die als Ausgangsmaterialien für die Darstellung hydrolysierter Silizium-Sauerstoff-Verbindungen dienen sollten. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe organosubstituierter Silane dargestellt, die als Ausgangsverbindungen für Reduktionsreaktionen konzipiert wurden. Dafür wurden gängige anorganische Reduktionsmittel verwendet, die bereits erfolgreich in zahlreichen reduktiven Dehalogenierungsreaktionen zur Anwendung kamen.<sup>[67c, 127]</sup> Darüber hinaus wurden auch Untersuchungen mit photochemischen Methoden durchgeführt, die am Beispiel der Synthese von Tetramesityldisilen **2** bereits in Kapitel 2.3.1 eingehender beleuchtet wurden. Neben den Reduktionsansätzen wurden die Verbindungen zusätzlich hinsichtlich ihres Hydrolysverhaltens untersucht.



**Schema II.26:** Organosilane **13–16** als Ausgangsverbindungen für die Darstellung niedervalenter Siliziumverbindungen.

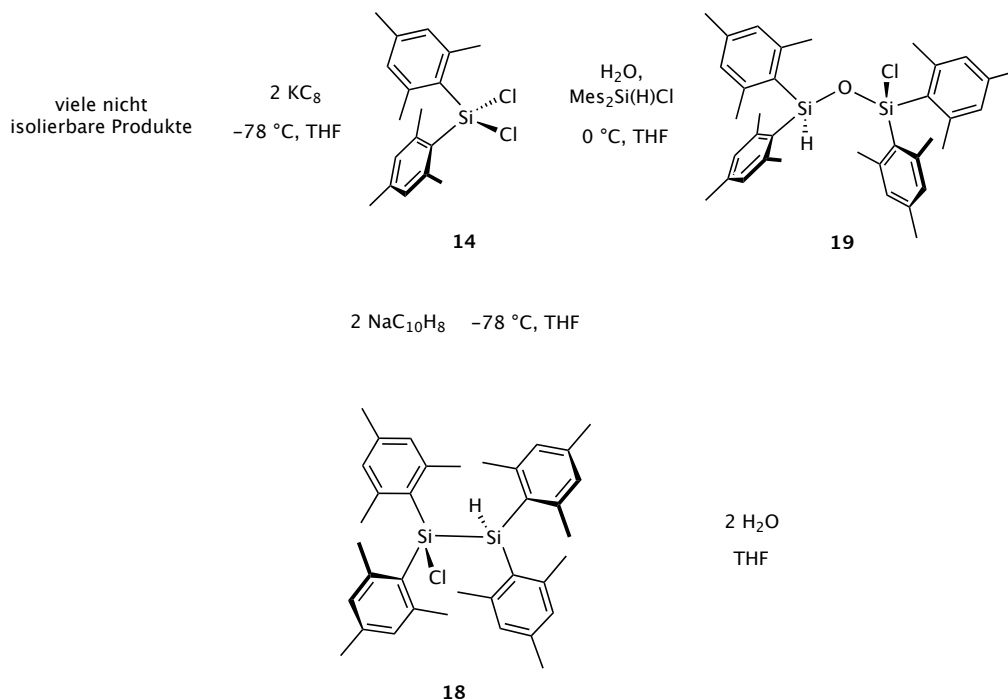
In Schema II.26 findet sich eine Übersicht der untersuchten Verbindungen. Dabei wurden die Silane **14**, **15** und **16** gemäß der vorhandenen Literaturbeschreibung dargestellt bzw. durch geringfügig modifizierte Synthesen hergestellt.<sup>[128]</sup> Für die Verbindung **13** wurde eine neue Syntheseroute entwickelt und deren Darstellung optimiert (s. Schema II.27). Durch die Umsetzung von Hypersilylkalium mit äquivalenten Mengen 1-Brom-3,5-bis(tertbutyl)-benzol in THF lässt sich das arylsubstituierte Silan **13** in 50 %iger Ausbeute isolieren. Die Verbindung wurde anhand von NMR-Spektroskopie und ESI-MS-Spektrometrie eindeutig charakterisiert, wonach der Strukturvorschlag in Schema II.26 zustande kam. Die Verbindung konnte abschließend mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung bei  $\delta = -78.7$  ppm ist dem zentralen vierfach koordinierten Siliziumatom zuzuordnen. Für die Trimethylsilyl-Gruppen wurde eine chemische Verschiebung bei  $\delta = -14.9$  ppm gefunden. Beide chemischen Verschiebungen stimmen sehr gut mit denen unterschiedlich substituierter Aryltris(trimethylsilyl)silanen überein.<sup>[129]</sup>



**Schema II.27:** Synthese des Disilans **13**, photolytische Reduktion zu **17** und anschließende Hydrolyse.

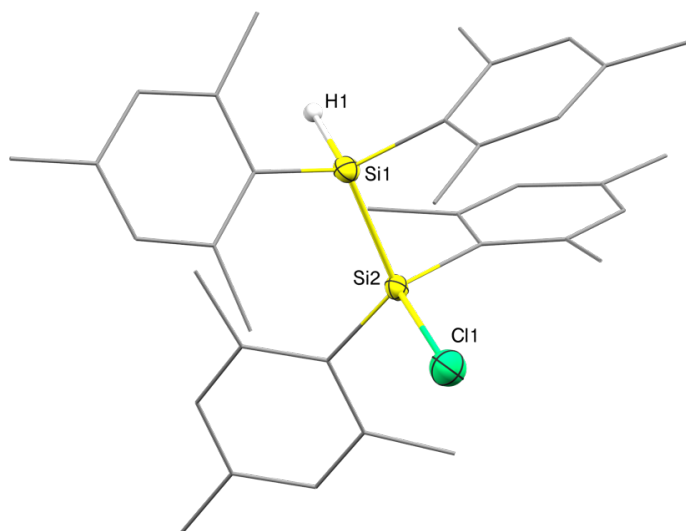
Ausgehend von der Verbindung **13** wurden anschließend Bestrahlungsreaktionen mithilfe eines UV-Reaktors durchgeführt. Der Hintergrund zu dieser Herangehensweise ist die gezielte photolytische Bindungsspaltung der UV-labilen Si-Si-Einfachbindung unter Bildung von Hexamethyldisilan und einer reaktiven Silylen-Spezies ( $\text{Ar}(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}\cdot$ ;  $\text{Ar} = 1\text{-Brom-3,5-di-tertbutylphenyl}$ ). Entgegen der Erwartung konnte nach zwei Tagen Bestrahlungszeit keine Bildung einer subvalenten Siliziumverbindung im  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum identifiziert werden. Stattdessen wurde die Entstehung eines andersartig substituierten Tetrasilans beobachtet, dessen Strukturvorschlag in Schema II.27 als **17** dargestellt ist. Da es nicht gelang, die Verbindung zu isolieren und eine Reaktion gegenüber Sauerstoff ausgeschlossen werden konnte, wurde die Umsetzung mit  $\text{H}_2\text{O}$  getestet. Nach Zugabe eines Überschusses Wasser wurde eine Gelierung der Reaktionslösung beobachtet, was ein deutlicher Hinweis auf Polymerbildung durch Silanolkondensation ist. Bei dieser Reaktion, die auch aus der Sol-Gel-Synthese bekannt ist, findet primär die Hydrolyse der Si-Si-Bindungen statt, die sekundär in Kondensationsreaktionen unter Wasserabspaltung zu größeren Aggregaten kondensieren.<sup>[17]</sup> Da es weder gelang die gebildeten Produkte zu isolieren, noch sie zu identifizieren, wurde die Synthesestrategie angepasst und stattdessen der Fokus auf Reduktionsreaktionen von Halogensilanen in Lösung gelegt.

Gemäß den Vorarbeiten von WEST und Mitarbeitenden wird Dimesityldichlorsilan **14** als Edukt für die Synthese von Tetramesitylsiloxandiol **6a** beschrieben.<sup>[104]</sup> Trotz eingehender Reproduktionsversuche gelang es zu keinem Zeitpunkt, **6a** aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Anhand von  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektren des aufgereinigten Produktgemisches zeigte sich das Hydrolyseprodukt **19** als Hauptverbindung mit zwei Signalsätzen in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne bei  $\delta = -43.5$  und  $7.1$  ppm. Die entsprechende  $^1\text{H}$ -Domäne zeigt ein Dublett-Signal für das Wasserstoff-gebundene Siliziumatom bei  $\delta = 6.07$  ppm. Die Kopplungskonstante beträgt  $^1J_{\text{Si-H}} = 200.9$  Hz. Trotz diverser Anstrengungen gelang es nicht, die Verbindung eingehender zu charakterisieren. Es ist anzunehmen, dass die Bildung von **19** ausgehend von der Hydrolyse des Hydridochlorsilans ( $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ ,  $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$ ) resultiert, welches vermutlich als Verunreinigung im Dichlorsilan **14** vorhanden war. Die Verbindung **14** reagiert in Gegenwart des anorganischen Reduktionsmittels Kaliumgraphit ( $\text{KC}_8$ ) unter Rotfärbung der Lösung zu einem Gemisch von mehreren nicht isolierbaren Produkten. Die Peaks in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne des  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrums des Rohgemisches verraten die Bildung mehrerer subvalenter Siliziumspezies. Die optimierte Synthese mittels Titration einer Natrium-Naphthalinid-THF-Lösung zeigte nach dem Rühren über Nacht die Bildung eines Hauptreduktionsproduktes **18** im  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum. In der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne finden sich hierfür zwei Signalsätze bei  $\delta = -52.9$  bzw.  $2.4$  ppm. In der  $^1\text{H}$ -Domäne des Spektrums findet sich ein charakteristisches Singulett mit Siliziumsatelliten bei  $\delta = 5.87$  ppm für das hydridische Wasserstoffatom. Trotz des Einsatzes stöchiometrischer Mengen eines Reduktionsmittels findet hier keine quantitative Dehalogenierung statt. Stattdessen reagiert sofort nach der Reduktion des zweiten Chloratoms, das Dimesitylsilylen-Fragment  $[\text{Mes}_2\text{Si}\cdot]$  mit dem monochlorierten Silan  $[\text{Mes}_2\text{SiCl}]$ , unter Ausbildung einer Si-Si-Einfachbindung. Da diese Reduktion selbst bei  $-78$  °C sehr schnell verläuft, konnte sie auch nicht mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die noch freie Koordinationsstelle am Silizium wird dann formal entweder von einem Wasserstoffradikal besetzt, das bei einer C-H-Aktivierung des Lösemittels THF übertragen wird, oder von  $\text{H}_2\text{O}$  protoniert, das in Spuren im Lösemittel vorlag.



**Schema II.28:** Reduktive Dehalogenierung von **14** zu dem Chlordisilan **18** und Hydrolyse zu Siloxan **19**.

Überraschenderweise führt die gezielte Hydrolyse des Disilans **18** nur zu nicht identifizierbaren Produkten. Es ist anzunehmen, dass die Hydrolyse der Si–Si-Bindung zu kleineren, reaktiveren Monomeren führt, die zu unterschiedlich großen Fragmenten kondensieren können. Das Übersichten der aufgereinigten Reaktionslösung lieferte Einkristalle des gebildeten Monochlordisilans **18**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (s. Abbildung II.23). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/n$ , die in der Elementarzelle vier Moleküle ( $Z = 4$ ) aufweist. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül. Beide Si-Atome sind annähernd tetraedisch koordiniert und der gemessene Si–Si-Abstand beträgt  $2.3705(14) \text{ \AA}$ , was mit den Bindungsabständen vergleichbarer Disilane gut übereinstimmt.<sup>[130]</sup> Der berechnete Torsionswinkel von  $177.84^\circ$  zeigt, dass die beiden Substituenten H und Cl annähernd entgegengesetzt zueinander stehen. Auf diese Weise wird den sterisch anspruchsvollen Mesitylgruppen der maximale Abstand gewährt, was zusätzlich zur kinetischen Stabilisierung der Verbindung führt.



**Abbildung II.23:** Struktur von **18** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome bis auf H1 wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Selbiges wurde auf der Elektronendifferenzkarte gefunden und frei verfeinert. Alle Kohlenstoffatome sind als Drahtmodell simplifiziert dargestellt.

**Tabelle II.10:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **18** mit Standardabweichungen in Klammern.

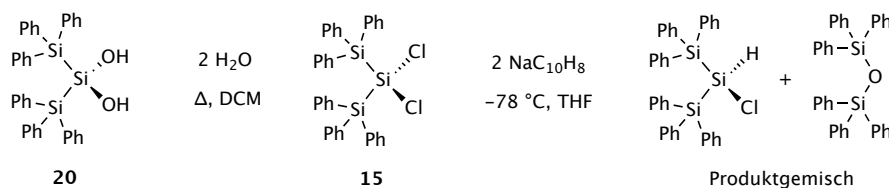
Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-H1	1.59(4)	H1-Si1-Si2	101.6(15)
Si1-Si2	2.3705(14)	Si1-Si2-Cl1	106.47(6)
Si2-Cl1	2.1083(14)	H1-Si1...Si2-Cl2	177.84

Da sowohl die Reaktionen als auch die Reaktivitäten nicht weiter zielführend waren, wurde versucht mittels verändertem Ligand-Design die chemischen Eigenschaften der Silane zu beeinflussen.

Die Verbindung **15** wurde zunächst gemäß der Literatur durch H/Cl-Austausch des Monochlorsilanvorläufers ((Ph<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Si(H)Cl) mit Tetrachlormethan dargestellt und anschließend diversen Reduktions- und Hydrolysereaktionen unterzogen.<sup>[131]</sup> Im Rahmen der Synthese konnte darüber hinaus erstmals die Röntgenkristallstruktur von **15** analysiert werden.<sup>3</sup> Das Dichlorsilan **16** wurde analog zur Synthese von **14** dargestellt und anschließend auf dieselbe Reaktivität hin untersucht (s. Schema II.29). In diversen Reduktionsansätzen wurde **15** mit einer Natrium-Naphthalinid-Lösung in der Kälte titriert und nach Beendigung der Reaktion direkt aufgearbeitet.

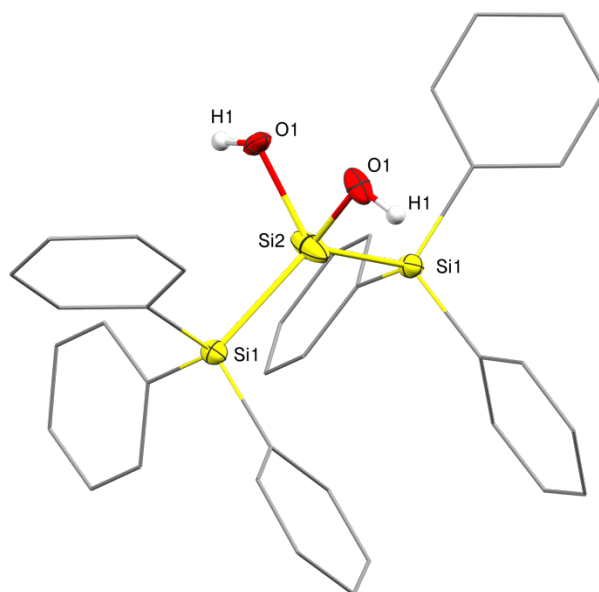
<sup>3</sup> Die Verbindung **15** wurde zuvor von K. Hassler *et al.* dargestellt und publiziert, jedoch unvollständig charakterisiert. Die Daten der Röntgenkristallstruktur befinden sich im Anhang.





**Schema II.29:** Reduktions- und Hydrolysereaktion des Dichlorsilans **15** zu Silandiol **20**.

In jedem Fall erscheinen sowohl das Hydrido-chlorsilan als auch das Hexaphenyldisiloxan als die jeweiligen Hauptprodukte. Dies wurde anhand von NMR-spektroskopischen Messungen bestätigt. Zusätzlich entstehen mehrere neue Signalsätze im Hochfeld des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums der Lösung ( $\delta = -118$  ppm), was auf die Bildung von unterschiedlich substituierten, cyclischen Silanen hinweist.<sup>[65-66, 132]</sup> Die Auftrennung des Gemisches war nicht erfolgreich, weswegen die Reaktion sowie ihre Produkte nicht weiter untersucht wurden. Addiert man zu einer Lösung von **15** stöchiometrische Mengen  $\text{H}_2\text{O}$ , hydrolysiert das Dichlorsilan langsam unter  $\text{HCl}$ -Bildung zu dem entsprechenden Silandiol **20**. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet sich ein scharfes Singulett für die beiden OH-Protonen bei  $\delta = 5.83$  ppm. Selbige Verbindung liefert zwei Signale in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne des  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrums bei  $\delta = -23.6$  und  $-18.7$  ppm. Diese chemischen Verschiebungen aller Kerne stimmt gut mit denen vergleichbarer Silandiole wie beispielsweise  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  überein.<sup>[133]</sup> Das Festkörper IR-Spektrum der Verbindung lieferte überraschenderweise keine signifikante OH-Streckschwingung der OH-Gruppen und weist darüber hinaus keine weiteren Charakteristika auf. Langsames Abdampfen einer DCM-Lösung von **20** lieferte Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung II.24 zeigt die Struktur von **20** im Festkörper. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C 2$ , die vier Moleküle in der Einheitszelle beinhaltet ( $Z = 4$ ). Die asymmetrische Einheit wird von zwei halben Molekülen Silandiol gebildet, die eine unabhängige Geometrie aufweisen. Durch jedes der beiden Moleküle verläuft eine Spiegelebene entlang der Si-O-Bindung, die die jeweiligen Silandiole mittels Symmetrieoperation erzeugt. Die Si-Si-Bindungsabstände liegen dabei mit  $2.3557(10)$  Å bzw.  $2.3570(11)$  Å am unteren Ende literaturbekannter Si-Si-Einfachbindungen.<sup>[35f, 130, 134]</sup> Die Si-O-Distanzen betragen  $1.850(2)$  bzw.  $1.881(2)$  Å und sind somit signifikant länger als für bisher beschriebene Silandiole.<sup>[33a]</sup> Dies ist ein starker Indikator für die hohe Spannung, die in diesem Molekül aufgrund der sterisch anspruchsvollen Triphenylsilylliganden vorherrscht. Die Wasserstoffatome wurden mittels eines riding-Modells verfeinert. Aufgrund dessen lassen sich die O-H-Abstände und -Winkel des Silandiole nur berechnen und bieten keine weitere Grundlage für Vergleichbarkeit oder Diskussion über mögliche intra- bzw. intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.

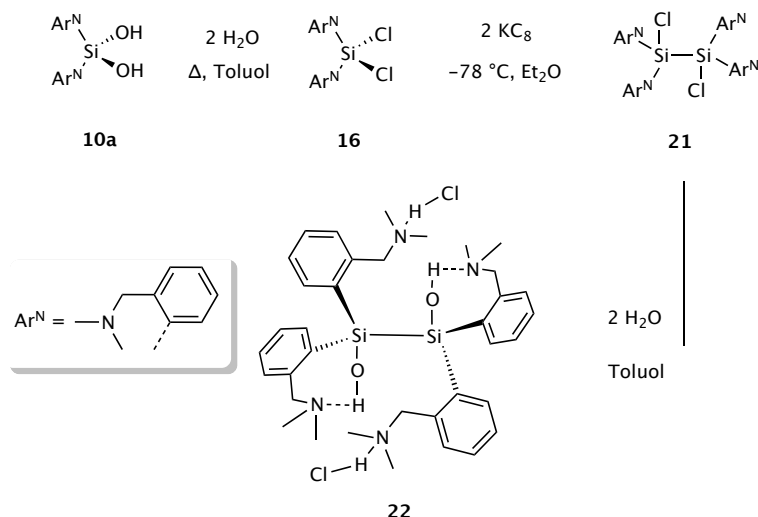


**Abbildung II.24:** Struktur von **20** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome bis auf H1 wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Selbiges wurde nicht auf der Elektronendifferenzkarte gefunden und mit einem riding-Model verfeinert. Alle Kohlenstoffatome sind als Drahtmodell simplifiziert dargestellt.

**Tabelle II.11:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **20** mit Standardabweichungen in Klammern.

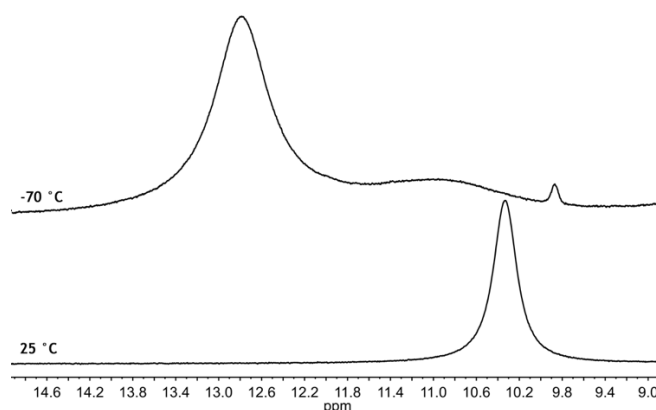
Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-Si2	2.3557(10)	Si1-Si2-Si1	122.72(7)
Si2-O1	1.850(2)	Si2-O1-H1	109.5
O1-H1	0.8400	O1-Si2-O1	72.72(16)

Verglichen mit den zuvor beschriebenen Verbindungen, zeigt auch das Dichlorsilan **16** ein entsprechendes Reaktionsverhalten gegenüber den vorher diskutierten Reaktanden. Die direkte Hydrolyse des phenylaminsubstituierten Dichlorsilans **16** wurde bereits beschrieben und liefert das Silandiol **10a**, das bereits im vorhergehenden Kapitel näher erläutert wurde (s. Schema II.30).<sup>[121, 135]</sup> Wird das Dichlorsilan **16** in Gegenwart von äquimolaren Mengen Kaliumgraphit (KC<sub>8</sub>) zur Reaktion gebracht, lässt sich nach einer Woche die Bildung eines Hauptproduktes feststellen. Nach Beendigung und Aufarbeitung der Reaktion wurde dieses als das Dichlordisilan **21** charakterisiert. Die Verbindung wurde anhand von <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- sowie <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR-Spektroskopie identifiziert, da sie bereits von BELZNER und Mitarbeitenden beschrieben wurde. In der ursprünglichen Beschreibung wurde **16** mit dem cyclischen Trisilan (Ar<sup>N</sup><sub>2</sub>Si)<sub>3</sub> umgesetzt, was jedoch die aufwändige Darstellung eines zusätzlichen Eduktes voraussetzte.<sup>[136]</sup> Anhand der veröffentlichten Synthese lässt sich ableiten, dass bei der hier beschriebenen Reduktion zuerst die vollständige Dehalogenierung unter Ausbildung des ungebundenen Silylens [Ar<sup>N</sup><sub>2</sub>Si:] erfolgt.



**Schema II.30:** Hydrolyse von **16** zu **10a** bzw. Reduktionsreaktion von Dichlorsilan **16** zu **21** und anschließende Hydrolyse zu Disilandioli **22**.

In Gegenwart des überschüssigen **16** insertiert das Silylen in eine der Si-Cl-Bindung, was die Bildung des niedervalenten Dichlordisilans **21** zur Folge hat. Auch der Einsatz eines Überschusses an Reduktionsmittel führt zu keiner Veränderung des Reaktionsausgangs. Im Folgeschritt wurden die Hydrolyseeigenschaften von **21** näher untersucht. Dazu wurde **21** in Toluol gelöst und mit stöchiometrischen Mengen Wasser versetzt. Direkt nach der Zugabe lässt sich die Bildung eines unlöslichen, farblosen Feststoffes beobachten, was auf eine maßgebliche Polaritätsänderung innerhalb des Moleküls hindeutet. Nach Isolierung konnte das Disilandioli-Hydrochlorid **22** als das gebildete Hauptprodukt identifiziert werden (Ausbeute: 85 %). Addiert man zu der Reaktion von **21** und  $\text{H}_2\text{O}$  stöchiometrische Mengen einer Aminbase wie  $\text{NEt}_3$ , wird nicht, wie zu vermuten war, die freie Base von **22** gebildet. Stattdessen wirkt  $\text{NEt}_3$  katalytisch unter Bildung eines Gemisches des Siloxandiols **9a** und des Silandiols **10a**. Erwartungsgemäß führt der Einsatz eines Überschusses  $\text{H}_2\text{O}$  zur Bildung desselben Gemisches.



**Abbildung II.25:** Ausschnitt aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **22** bei  $25^\circ\text{C}$  (unten) und  $-70^\circ\text{C}$  (oben) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **22** zeigt ein verbreitertes, tieffeldverschobenes Singulett bei  $\delta = 10.33$  ppm für die beiden OH-Gruppen des Disilandiols. Aufgrund des schnellen Austausches der OH-Protonen mit den Ammoniumprotonen in Lösung fallen alle Resonanzen in einen ähnlichen Verschiebungsbereich und werden als ein verbreitertes Signal wiedergegeben. Wird jedoch der Koaleszenzpunkt der Verbindung unterschritten, rückt der Austausch in die Nähe der NMR-Zeitskala und die beiden chemisch inäquivalenten Protonen werden unterscheidbar. Bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  finden sich folglich zwei verschiedene verbreiterte Singuletts bei  $\delta = 12.83$  ppm für die Protonen der Silanolgruppen sowie bei  $\delta = 10.97$  ppm für die Ammoniumprotonen. Alle restlichen Protonenresonanzen werden bei dieser Untersuchung nicht signifikant verschoben. Anhand der Analyse lässt sich die Existenz von starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen und den Aminfunktionen bestätigen. Eine ähnliche chemische Verschiebung wurde zuvor auch für das strukturverwandte **9a** diskutiert (s. Seite 53). In der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne des  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrums der Verbindung erscheint ein Kreuzpeak bei  $\delta = -36.1$  ppm für die beiden Siliziumatome. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen für Tetraphenyldisilan-1,2-diol in Lösung.<sup>[35f]</sup> Zusätzlich gelang es, die Verbindung mittels ESI-MS-Spektrometrie zu charakterisieren. Aufgrund der starken Polarität innerhalb der Verbindung ist diese einfach ionisierbar und kann als deprotonierte Spezies  $[\text{M}-\text{H}]^-$  in hoher Übereinstimmung mit der berechneten Masse/Ladung detektiert werden. Zusätzlich zur beschriebenen Analytik wurden die IR-Spektren der Verbindung im Festkörper sowie in Lösung aufgenommen. Diese werden im Folgenden diskutiert.

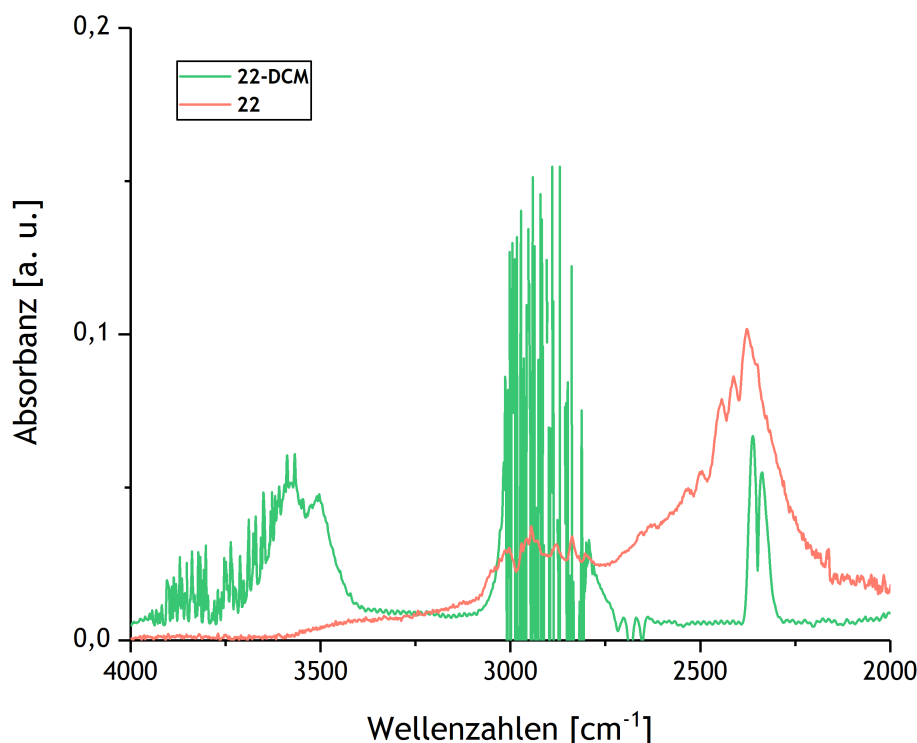
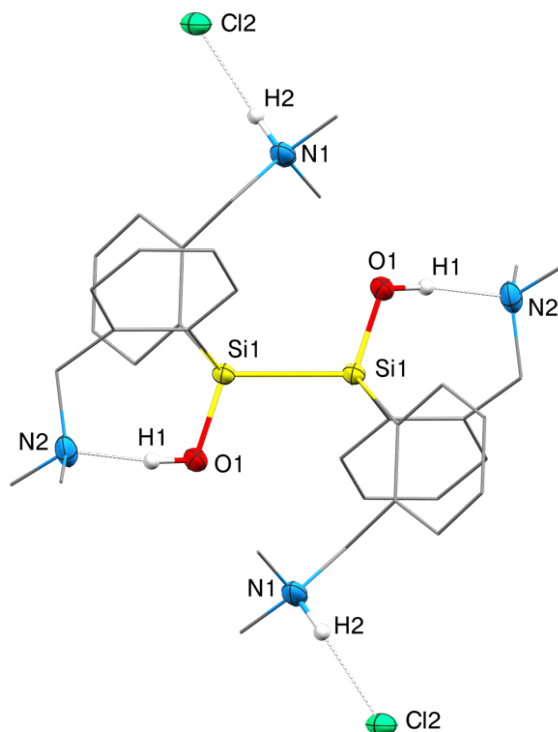


Abbildung II.26: Ausschnitt aus den ATR-IR-Spektren von **22** in DCM-Lösung und im Festkörper.

Das Festkörper IR-Spektrum der Verbindung **22** liefert analog zu Verbindung **9a** keine charakteristische Bande im Bereich der klassischen Silanol-Streckschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Stattdessen finden sich vier mittelstarke Absorptionsbanden stark rotverschoben bei  $\tilde{\nu} = 2500, 2448, 2412$  und  $2378\text{ cm}^{-1}$ . Der Grund für diese Schwingungsdämpfung liegt in der Existenz starker intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den O–H-Gruppen und den chelatisierenden Aminliganden. Neben den Silanol-Streckschwingungen absorbieren gleichermaßen die Streckschwingungen der Ammoniumprotonen in diesem Energiebereich. Da im Festkörper auf der IR-Zeitskala kein Austausch der Protonen beobachtbar ist, finden sich vier unterschiedliche Absorptionsmaxima im Spektrum. Diese Beobachtung verändert sich drastisch, wenn eine Vergleichsprobe von **22** in DCM-Lösung spektroskopiert wird. Wie in Abbildung II.26 zu sehen ist, absorbiert die Verbindung im Silanol-Streckschwingungsbereich nun bei  $\tilde{\nu} = 3510$  und  $3585\text{ cm}^{-1}$ . Durch die Solvatisierung in schwach polaren Lösungsmitteln wie Methylenchlorid besteht nun die Möglichkeit zur Wechselwirkung über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Lösemittel. Diese beiden Schwingungsbanden entsprechen folglich der O–H-Streckschwingungen, wie sie bereits für das System **6a** in Gegenwart eines Donors wie THF im IR-Spektrum beobachtet wurden (vgl. Abbildung II.7). Die Stickstoff-gebundenen Ammoniumprotonen bilden intermolekulare Wechselwirkung zu den solvatisierten Chloridanionen und DCM-Molekülen und absorbieren daher leicht rotverschoben bei  $\tilde{\nu} = 2337$  und  $2361\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich war es möglich, durch langsames Abdampfen einer DCM-Lösung von **22** Einkristalle zu erhalten, die zur Strukturaufklärung im Festkörper geeignet waren (s. Abbildung II.27).



**Abbildung II.27:** Struktur von **22** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome bis auf H1 und H2 wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Selbige wurden auf der Elektronendifferenzkarte gefunden und frei verfeinert. Alle Kohlenstoffatome sind als Drahtmodell simplifiziert dargestellt.

**Tabelle II.12:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **22** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-Si1	2.3828(15)	Si1-Si1-O1	108.38(9)
Si1-O1	1.649(2)	Si1-O1-H1	107(3)
O1-H1	0.91(4)	O1-H1-N2	171(4)
N1-H2	0.92(4)	N1-H2-Cl3	172(3)
O1...N2	2.648(3)		
N1...Cl2	2.980(3)		

Das Disilandiol kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  als farblose Plättchen und weist eine Einheitszelle mit zwei Molekülen auf ( $Z = 2$ ). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül **22**. Die übrige Hälfte des Moleküls wird durch die Symmetrieoperation eines Inversionszentrums erzeugt. Der gemessene Si-Si-Abstand entspricht mit 2.3828(15) Å einem für Disilane üblichen Bindungsabstand, ist jedoch signifikant länger als in der Verbindung **18** ( $\text{Mes}_2(\text{H})\text{Si}-\text{Si}(\text{Cl})\text{Mes}_2$ ).<sup>[35f, 130, 134]</sup> Dies begründet sich in der höheren Flexibilität der Arylliganden in **22**, die gleichzeitig durch die Ausbildung intramolekularer Wechselwirkungen dirigiert werden. Der Si-O-Abstand befindet sich mit 1.649(2) Å im Mittelfeld vergleichbarer Silizium-Sauerstoff-Bindungen von Silanolen.<sup>[33a]</sup> Die O-H-Abstände sind mit 0.91(4) Å etwas länger als im äquivalenten Siloxandiol **9a**, jedoch gut vergleichbar mit den Bindungsabständen der Festkörper-Polymerstrukturen von **6a** (s. Tabelle II.7). Bei der Länge der Wasserstoffbrücken zwischen O1...N2 liegt der Wert mit 2.648(3) Å nur wenig unterhalb dem von **9a** im Festkörper, was die beiden Wasserstoffbrückenbindungen etwa gleich stark klassifiziert. Die N1-H2-Bindungslänge liegt mit 0.92(4) Å hingegen am unteren Ende literaturbekannter Organoammoniumhalogenide.<sup>[137]</sup> Der Abstand zwischen einem Ammoniumstickstoffatom und einem Chloratom beträgt 2.980(3) Å im Festkörper. Die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien beträgt 3.30 Å, wodurch von einer klaren Ladungsseparierung der Partialladungen innerhalb des Moleküls ausgegangen werden kann.

## 2.4 Fazit

Im ersten Abschnitt des ersten Kapitels wurde gezeigt, dass entgegen der Erwartung das Tetramesitylsiloxandiol **6a** in Abhängigkeit der verwendeten Reaktionsmedien (Lösung, Festkörper und Gasphase), signifikante Unterschiede hinsichtlich seines Reaktionsverhaltens aufweist. Zu strukturell vergleichbaren Silanolen wurden bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine derartig zusammenhängenden Daten veröffentlicht, wodurch die hier beschriebenen Ergebnisse als maßgeblicher Beitrag des Verständnisses von Organosilanolen verstanden werden kann. Den entscheidenden Beweis erbrachten die durchgeführten Tandem-ESI-MS-Messungen mit dem Hinweis auf einen cyclischen  $\text{Si}_2\text{O}_2$ -Übergangszustand, der anhand von DFT-Berechnungen als maßgeblicher Schritt in der Sauerstoff-Austauschreaktion postuliert wurde, jedoch nie zuvor experimentell nachgewiesen wurde.<sup>[120, 138]</sup> Zudem lässt sich an dieser Stelle eine Brücke zu den bisherigen Erkenntnissen über Hydrolysereaktionen an Silizium-Sauerstoff-Zentren von Silicaoberflächen bauen, da gespannte Silizium-Sauerstoff-Ringe als reaktive Zentren solcher Materialoberflächen beschrieben wurden.<sup>[27-28, 58d]</sup>

Im zweiten Teil des ersten Kapitels konnte eine Beziehung zwischen Reaktivität und Substitutionsmuster verschiedener Siloxandiole (**8a** und **9a**) aufgezeigt werden. Dabei wurde der Einfluss der donorsubstituierten Reste des Dimethylaminobenzyliganden von **9a** sichtbar. Durch die Ausbildung intra- bzw. intermolekulare Wechselwirkungen besteht eine zusätzliche Möglichkeit die Reaktivität des Systems zu dirigieren. Dies ist insbesondere im Hinblick auf katalytische Eigenschaften von Silanolen relevant. Bereits zuvor wurden zahlreiche Silanole erfolgreich als Wasserstoff-verbrückende Organo-Katalysatoren entwickelt und in ihrer Anwendung demonstriert.<sup>[48a-f, 139]</sup> Aufgrund der gewonnen Erkenntnisse über das Siloxandiol **9a**, stellt dieses ein weiteres, vielversprechendes Substrat in diesem rasant wachsenden Anwendungsgebiet dar.

Im dritte Abschnitt des Diskussionsteils konnte im Wesentlichen die erfolgreichen Darstellung des Disilandiols **22** berichtet werden. Mit der Synthese von letzterem gelang die Isolierung eines von nur wenigen bekannten stabilen Disilandiolen. Entgegen der meisten bekannten Beispiele, wird **22** nicht durch sterische Abschirmung der Liganden, sondern aufgrund der starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert.<sup>[130a, 130d, 134]</sup> Damit ist **22** die erste intramolekular verbrückte Hauptgruppenmetallhydroxid-Verbindung, die über eine Hauptgruppenmetall-einfachbindung dimerisiert vorliegt. Zusätzlich könnte die Verbindung aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu **9a** als möglicher Organokatalysator Anwendung finden.



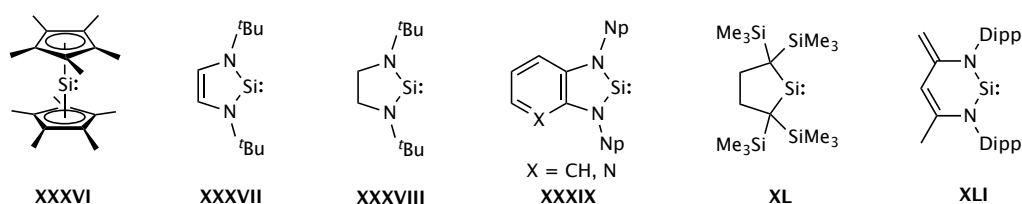


# III Darstellung von Silylen-Lewispaaren und Reaktivitätsuntersuchungen gegenüber Oxygenierung und Hydrolyse

## 3.1 Kenntnisstand

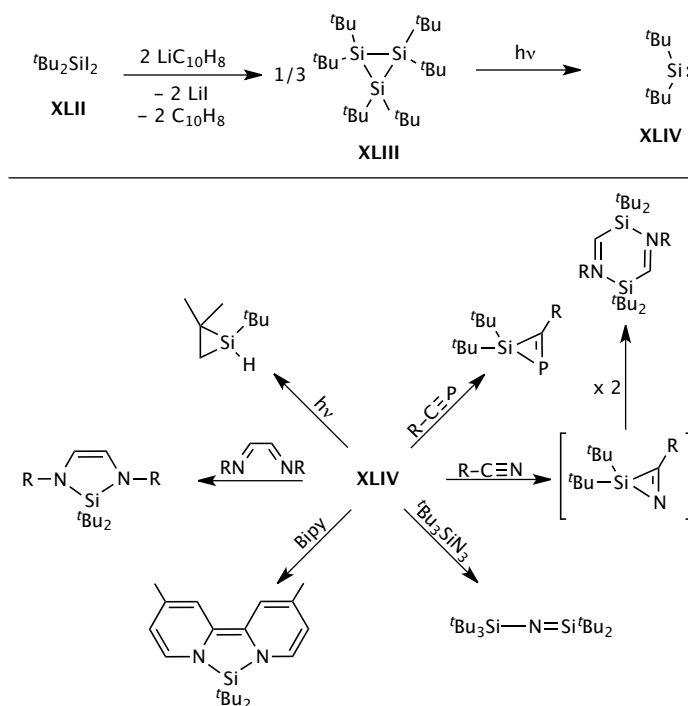
### 3.1.1 Organosilylene: Strukturen und Eigenschaften der schwereren Homologe der Carbene

Als Silylene werden elektrisch neutrale Siliziumverbindungen der Oxidationsstufe +II bezeichnet, die über nur zwei (bivalent) oder mehr Substituenten am Si-Zentrum verfügen und anders als beispielsweise die Disilene nur zweifach koordiniert vorliegen können ( $R^*_2Si:$ ;  $R^*$  = großer Rest). Unter geeigneten sterischen Voraussetzungen lassen sich so Organosilylene isoliert betrachten. Silylene stellen damit die schwereren Homologe der Kohlenstoff-Carbene  $R_2C:$  dar, die zuvor durch die Pionierarbeiten von ARDUENGO, BERTRAND und TOMIOKA eingehend erforscht worden sind.<sup>[140]</sup> Bereits 1986 gelang es der Arbeitsgruppe um JUTZI, mit Decamethylsilikocen **XXXVI** das erste stabile bivalente Silylen zu synthetisieren (s. Abbildung III.1).<sup>[141]</sup> Aufgrund seiner „Sandwich“-Komplexstruktur hat es eine Koordinationszahl von zehn und gilt bis heute nicht als elektronenarmes Analogon der „klassischen“ Carbene. Grundlegende Forschungsarbeiten zu den „klassischen“ höheren Homologen wurden erst später von den Arbeitsgruppen um LAPPERT, VEITH und WEST mit der Isolierung bei Raumtemperatur stabiler Silylene erreicht (s. Abbildung III.1).<sup>[142]</sup> Erstmals gelang dies 1994 der Arbeitsgruppe um WEST durch die Isolierung eines stabilen Silylens **XXXVII**<sup>[143]</sup>, das bereits kurze Zeit später um das gesättigte Analogon **XXXVIII** ergänzt werden konnte.<sup>[144]</sup> Kurz darauf wurden von LAPPERT *et al.* eine Serie von Bisamidossilylenen **XXXIX** synthetisiert<sup>[145]</sup>, bevor Ende der 90er Jahre KIRA und Mitarbeitende erstmals mit **XL** ein stickstofffreies cyclischen Dialkylsilylen isolieren konnten.<sup>[146]</sup> Mit der Darstellung von **XLI** gelang DRIESS *et al.* erstmals die Synthese ein Silylens auf Basis eines sterisch raumgreifenden, bidentaten  $\beta$ -Diketiminatliganden.<sup>[147]</sup>



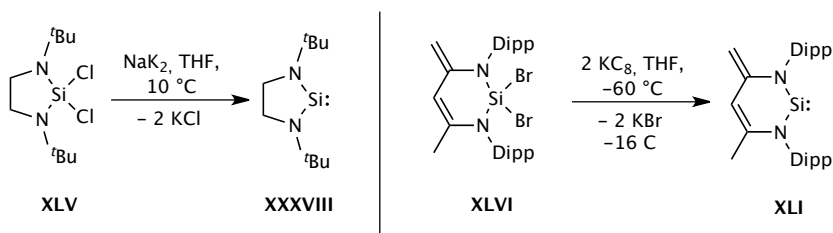
**Abbildung III.1:** Ausgewählte Beispiele der ersten stabilen Organosilylene; Np = Neopentyl, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.<sup>[142, 148]</sup>

In der Vergangenheit wurden Silylene meistens als Nebenprodukte der Disilensynthesen isoliert.<sup>[70b]</sup> Die ersten bekannten Silylene wurden nach reduktiver Dehalogenierung der Halogenvorläufer photochemisch aus Trisilanen oder Cyclotrisilanen dargestellt. Anders als bei den eingangs beschriebenen Beispielen war das Di-*tert*-butylsilylen  ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}:$  nicht als monomeres Silylen isolierbar, da es zu Oligomerisierungsreaktionen neigte.<sup>[149]</sup> Stattdessen konnten diese reaktiven Spezies nur indirekt durch Umsetzung in Additions- und Cycloadditionsreaktionen nachgewiesen werden. In Schema III.1 sind dazu eine Reihe von Reaktionsbeispielen und isolierten Produktverbindungen dargestellt.<sup>[70b]</sup>



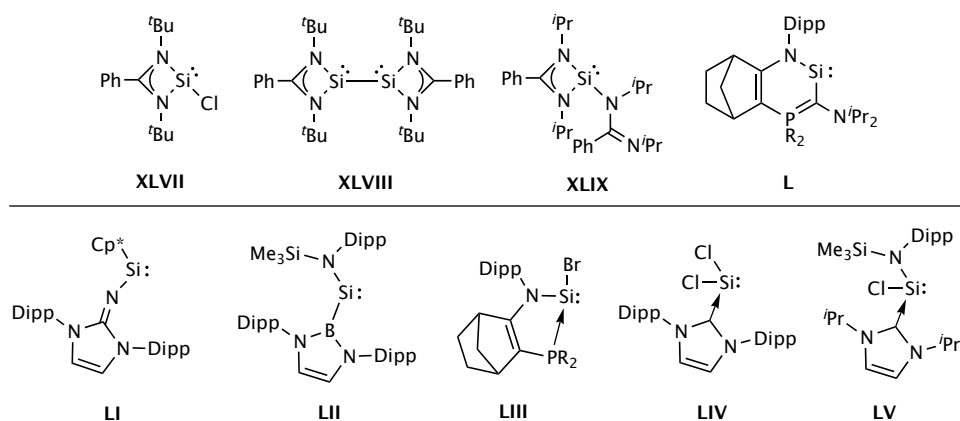
**Schema III.1:** Photolytische Darstellung von Di-*tert*-butylsilylen **XLIV** (oben) und verschiedene Additionsreaktionen zum indirekten Nachweis des Silylens  ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}:$  (unten);<sup>[70b]</sup> Bipy = Bipyridyl.

Analoge Nachweisreaktionen wurden für die instabilen Silylene  $\text{Me}_2\text{Si}:$ <sup>[150]</sup>,  $\text{Mes}_2\text{Si}:$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$ )<sup>[151]</sup>,  $\text{Ad}_2\text{Si}:$  ( $\text{Ad} = \text{Adamantyl}$ )<sup>[152]</sup> oder auch  $\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si}:$  ( $\text{Ar}^{\text{N}} = 2\text{-}[(\text{dimethylamino})\text{methyl}]\text{phenyl}$ )<sup>[135]</sup> beschrieben. Sämtliche stabilere, heterocyclische Silylene konnten mittels der reduktiven Dehalogenierung des jeweiligen Dichlor- oder Dibromvorläufers hergestellt werden. Dabei kamen elementare Alkalimetalle, Alkalimetalllegierungen ( $\text{NaK}_2$ ) oder mildere Reduktionsmittel wie Lithiumnaphthalinid ( $\text{LiC}_{10}\text{H}_8$ ) oder Kaliumgraphit ( $\text{KC}_8$ ) zum Einsatz.<sup>[142, 148]</sup>



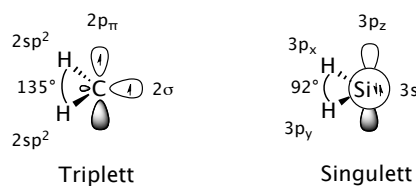
**Schema III.2:** Darstellung der stabilen Silylene **XXXVIII** bzw. **XLI** durch reduktive Dehalogenierung der Halogenvorläufer **XLV** und **XLVI**.<sup>[144, 147]</sup>

Schema III.2 verdeutlicht anhand der Synthesen der Silylene **XXXVIII** bzw. **XLI** die reduktive Dehalogenierung der Si(IV)halogenidvorläufer zu den entsprechenden niedervalenten Verbindungen. Sie ist die häufigste Syntheseroute, um subvalente Siliziumorganyle zu synthetisieren. In jüngster Zeit wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen eine Reihe von neuartiger chelatisierender cyclischer Silylene mit teilweise neuartigem Bis(amidonato)-, Bis(guanidinato)- oder auch Imidoliganden entworfen (s. Abbildung III.2). Darüber hinaus gelang es diversen Arbeitsgruppen, acyclische Silylene mit donorfunktionalisierten Liganden darzustellen. Dabei zeigen die Beispiele von **LIV** und **LV**, dass weniger sterisch aufwendig substituierte Silylene durch Zugabe von NHCs als Elektronendonoren zugänglich sind (vgl. a. Kapitel 3.1.2). Abbildung III.2 liefert nur einen kleinen Ausschnitt der heute bekannten monomeren subvalenten Silylene und gibt einen Einblick in bisherige Errungenschaften und Möglichkeiten in Bezug auf Funktionalisierung und Derivatisierung der modernen Chemie subvalenter Siliziumverbindungen.



**Abbildung III.2:** Ausgewählte cyclische Silylene (**XLVII–L**, oben);<sup>[153]</sup> ausgewählte acyclische Silylene (**LI–LV**, unten);<sup>[154]</sup>  $\text{PR}_2 = \text{P}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$ ;  $\text{Dipp} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$ ;  $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$ .

Anders als bei den Kohlenstoffcarbenen liegt die Mehrheit der bekannten Silylene als Singulett-Silacarbene im elektronischen Grundzustand vor. Nur wenige Silylene mit Triplett-Grundzustand sind heute literaturbekannt.<sup>[155]</sup> Das einfachste, unsubstituierte Carben  $\text{H}_2\text{C}$ : besitzt einen Triplett-Charakter im elektronischen Grundzustand, während das Si-Analogon  $\text{H}_2\text{Si}$ : energetisch einen Singulett-Grundzustand favorisiert (s. Abbildung III.3).<sup>[47a, 156]</sup> Der Grund dafür liegt in der deutlich größeren energetischen Separierung der 3s- und p-Orbitale von Silizium im Vergleich zu Kohlenstoff, die die Bildung von  $\text{sp}$ -Hybridorbitalen erschwert („Effekt des inerten Elektronenpaars“).<sup>[47a]</sup> Im Silylen  $\text{H}_2\text{Si}$ : werden die  $3p_x$ - bzw.  $3p_y$ -Orbitale für die Si–H-Bindungen verwendet, während die beiden freien Elektronen spingepaart das 3s-Orbital besetzen. Folglich bleibt das  $3p_z$ -Orbital unbesetzt. Für den H–Si–H-Winkel resultiert ein Wert von etwa  $90^\circ$ . Im Methylen  $\text{H}_2\text{C}$ : hingegen liegt das zentrale Kohlenstoffatom  $\text{sp}^2$ -hybridisiert vor. Die beiden C–H-Bindungen werden mittels der  $\text{sp}^2$ -Hybridorbitale gebildet. Infolgedessen besetzt je ein ungepaartes Elektron die beiden übrigen  $2p_\pi$ - und  $2\sigma$ -Orbitale. Der H–C–H-Bindungswinkel erscheint mit etwa  $135^\circ$  dem idealen  $\text{sp}^2$ -Hybridorbitalwinkel von  $120^\circ$  gegenüber leicht aufgeweitet.

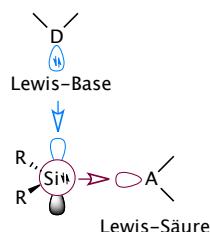


**Abbildung III.3:** Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur und des elektronischen Grundzustandes von Methylen  $\text{H}_2\text{C:}$  und Silylen  $\text{H}_2\text{Si:}$ .<sup>[75]</sup>

Die hohe Reaktivität von Organosilylenen lässt sich dementsprechend mit der Existenz des unbesetzten  $p_z$ -Orbitals mit  $\pi$ -Symmetrie erklären. Um eine Silylenspezies handhabbar zu machen, ist eine thermodynamische oder kinetische Stabilisierung unabdingbar. Thermodynamische Stabilisierung kann durch Einführung von  $\pi$ -Donorliganden erreicht werden, die durch den mesomeren Effekt (+M-Effekt) ihre Elektronendichte in das vakante  $p_z$ -Orbital am Siliziumatom verlagern und dadurch zu einer Mesomeriestabilisierung beitragen (z. B. bei cyclischen Silylenen). Ein kinetischer Stabilisierungseffekt tritt durch Einführung sterisch raumgreifender Substituenten am Siliziumatom ein. Diese schirmen die unbesetzten  $p_z$ -Orbitale räumlich ab und verhindern dadurch Oligomerisierungsreaktionen und externe Angriffe von nukleophilen Substraten.<sup>[157]</sup> Darüber hinaus besteht noch die Möglichkeit durch Einsatz von Lewis-Säuren oder -basen Silylene in Lewispaaren zu stabilisieren, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

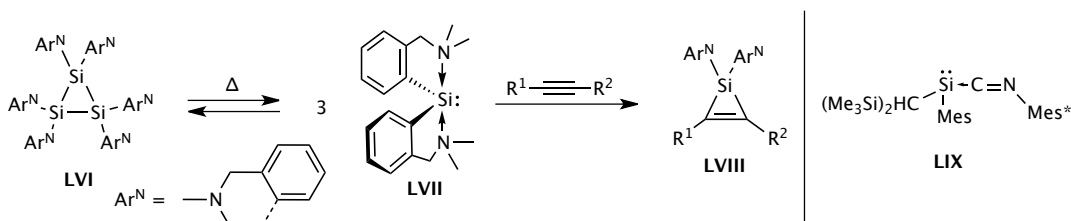
### 3.1.2 Reaktivität von Silylenen gegenüber Lewis-Säuren und -Basen

Anhand der hier aufgezeigten Elektronenstrukturen der Silylene wird zusätzlich der ambiphile Charakter der subvalenten Siliziumverbindungen ersichtlich. So ermöglicht der Triplett-Zustand der Silylene die Wechselwirkung der gepaarten Elektronen mit elektronenarmen Substraten (Lewis-Säuren) als Lewis-Base. Gleichermäßen können Silylene durch Aufnahme von Elektronendichte externer Lewis-Basen in das freie  $p_z$ -Orbital stabilisiert werden (s. Abbildung III.4). Durch Ausbildung von Silylen-Lewis-Paaren kann folglich eine Stabilisierung von Silylenen durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen erreicht werden.



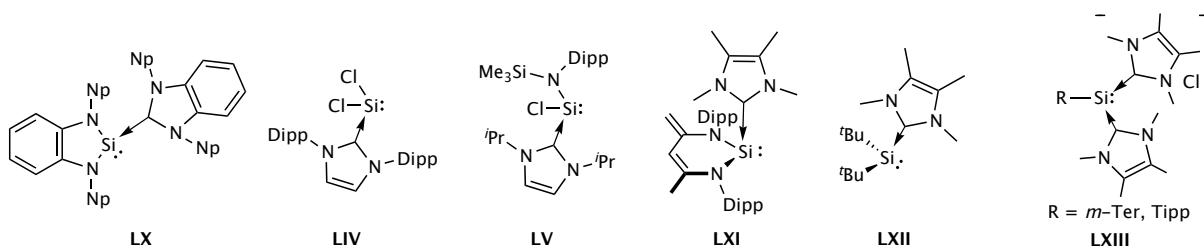
**Abbildung III.4:** Ambiphiler Charakter von Silylenen gegenüber Lewis-Basen ( $>\text{D:}$ ) und -Säuren ( $>\text{A:}$ ).

Findet die Wechselwirkung zwischen einer  $n$ -Donor-Spezies und dem unbesetzten  $p\pi$ -Orbital des Silylens statt, wird ein Silylen-Lewis-Basenpaar gebildet. Im Allgemeinen wird die Basizität des Lewispaares gegenüber der freien Lewis-Base erhöht, was in der Folge bei der Aktivierung von schwach Lewis-sauren Systemen zunutze gemacht werden kann. Schon lange vor dem Zeitpunkt der Erforschung des ersten stabilen Silylens Decamethylsilikocen **XXXVI** war die gezielte Bildung von isolierbaren Lewis-Base-Silylenkomplexen Gegenstand der Erforschung subvalenter Siliziumverbindungen.<sup>[158]</sup> Dabei wurden oft chemische Vorstufen von Silylenen in Gegenwart von Lewis-Basen thermisch oder photochemisch aktiviert und die darauffolgende Komplexbildung spektroskopisch beobachtet.<sup>[158a]</sup> In jüngerer Vergangenheit wurden gezielt starke Lewis-Basen zur Stabilisierung von hochreaktiven Silylenen benutzt, um handhabbare Silylen-Lewispaare zu erzeugen.<sup>[158a]</sup> So nutzte beispielsweise BELZNER den aminfunktionalisierten Phenylsubstituenten  $\text{Ar}^{\text{N}}$ , um die Bildung des intermediären Silylens **LVII** aus dem cyclischen Trisilans  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si})_3$  **LVI** zu forcieren. Der Nachweis der Bildung monomerer Silylenfragmente erfolgte durch Umsetzung mit elektrophilen Substraten wie beispielsweise Alkinen zu **LVIII** (s. Schema III.3).<sup>[159]</sup> Im Jahr 1997 gelang es OKAZAKI *et al.*, mit **LIX** das erste thermisch stabile Silylen-Lewis-Basenpaar zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren (s. Schema III.3).<sup>[160]</sup> Daneben sind noch eine Reihe von spektroskopierten Silylen-Lewis-Basen-Addukten bekannt, die mithilfe von optischer Spektroskopie detektiert wurden.<sup>[158a, 161]</sup>



**Schema III.3:** Links: Intramolekulare Stabilisierung durch Aminsubstituenten des Silylenintermediates **LVII** und Folgereaktion mit Alkinen zu **LVIII**.<sup>[159]</sup>  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ . Rechts: Abbildung des ersten stabilen Silylen-Lewis-Basenpaares **LIX**.<sup>[160]</sup> Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl; Mes\* = 2,4,6-Tris(*tert*-butyl)phenyl.

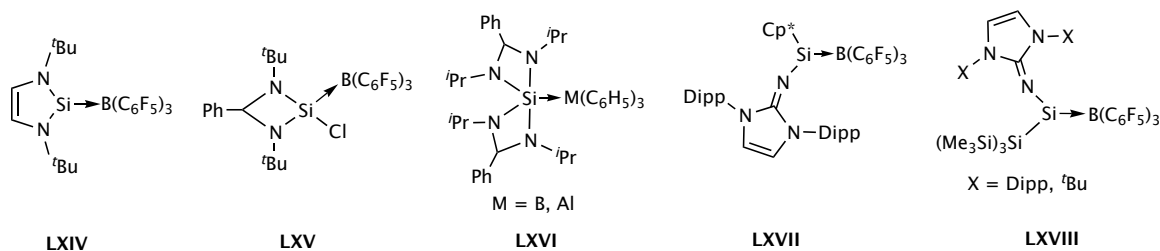
Seit der Entdeckung des ersten NHC-Silylenaddukts **LX** im Jahr 1999 durch LAPPERT *et al.*,<sup>[162]</sup> wurden gehäuft  $N$ -heterocyclische Carbene (NHC) als stabilisierende Lewis-Basen mit Silylenen umgesetzt. Infolgedessen konnten eine Reihe von NHC-stabilisierten Silylen-Lewispaaren isoliert und charakterisiert werden (s. Abbildung III.5).



**Abbildung III.5:** Ausgewählte Beispiele von NHC-stabilisierten Silylenen.<sup>[154d, 162-163]</sup> Np = Neopentyl, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, *m*-Ter = 2,6-Dimesitylphenyl, Tipp = 2,4,6-Isopropylphenyl.

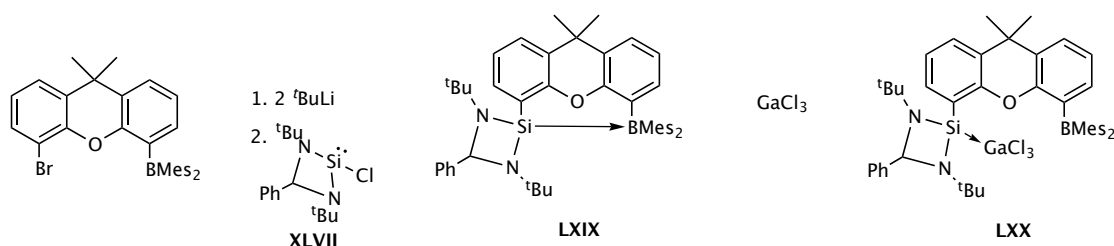
Fast alle der in Abbildung III.5 abgebildeten Silylen-Basenpaare sind durch Reduktion des Silylenvorläufers in Gegenwart des freien Carbens zugänglich. Das Addukt **LIV** dagegen kann nur durch Synthese des freien Carbens mit  $\text{HSiCl}_3$  oder  $\text{SiCl}_4$  und anschließender reduktiver Dehalogenierung erhalten werden.<sup>[154d]</sup> Ein besonderes Augenmerk gilt hierbei den von INOUE vorgestellten NHC-stabilisierten Silyliumylidenen **LXIII**, die auch als kationische Silylene verstanden werden können. Die Synthese gelang ebenfalls durch reduktive Dehalogenierung des entsprechenden  $\text{RSi(H)Cl}_2$ -Vorläufers in Gegenwart eines Überschusses Carben.<sup>[163d]</sup>

Findet die Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Silylens und einem unbesetzten Orbital eines elektronenarmen Substrats statt, wird ein Silylen-Lewis-Säurepaar gebildet (s. Abbildung III.4). Im Falle der Wechselwirkung mit starken Lewis-Säuren ist es möglich, dass die Lewis-Säurestärke auf das Siliziumatom übertragen wird. Neben der großen Anzahl an isolierten Silylen-Lewis-Basenpaaren sind zahlreiche Silylen-Lewis-Säurepaare literaturbekannt.<sup>[154a, 163a, 164]</sup> Da im Rahmen der vorliegenden Dissertation der Schwerpunkt auf der Untersuchung von Silylen-Bor- bzw. Silylen-Aluminiumlewispaaren liegt, werden lediglich ausgewählte Boran- und Alan-Addukte behandelt (s. Abbildung III.6).



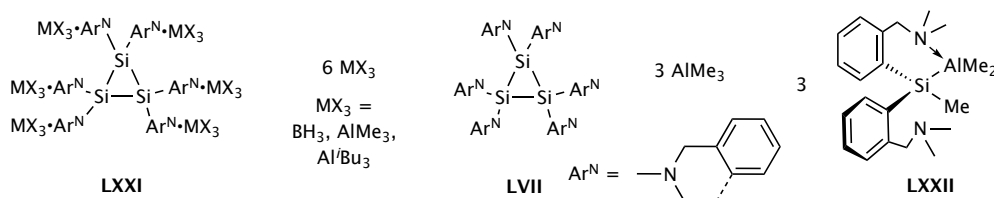
**Abbildung III.6:** Ausgewählte Silylen-Lewispaare mit Bor- und Aluminium-basierenden Lewis-Säuren.<sup>[154a, 164e, 164f, 164h, 164i, 164l, 164n, 165]</sup> Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

Die Lewis-Säure-Addukte **LXIV–LXVIII** wurden durch Zugabe der freien Lewis-Säure zu dem entsprechenden Silylen synthetisiert. Das intramolekulare Lewispaar **LXIX** hingegen war nur durch Umsetzung des Chlorsilylenvorläufers **XLVII** mit dem lithiierten Boranvorläufer zugänglich (s. Schema III.4). Anders als bei den meisten intermolekularen Silylen-Lewispaaren ist der Si–B-Abstand hier durch die Verankerung der beiden Lewispaarpartner am organischen Rückgrat definiert. Aufgrund dieses externen „Zwanges“ ist der Si–B-Abstand gegenüber anderen Si–B-Lewispaaren deutlich verlängert, wodurch **LXIX** als „frustriertes Lewispaar“ definiert ist. War eine stärkere externe Lewis-Säure wie  $\text{GaCl}_3$  zugegen, konnte stattdessen das Lewispaar **LXX** isoliert werden.<sup>[164h]</sup>



**Schema III.4:** Darstellung des intramolekularen Silylen-Borans **LXIX** und Reaktion zu dem stärkeren Silylen-Gallan-Addukt **LXX**.<sup>[164h]</sup> Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

Im Falle des cyclischen Trisilans **LVII**, führte die Umsetzung mit kleinen bor- bzw. aluminiumhaltigen Lewis-Säuren zu einer überraschenden Produktbildung (s. Schema III.5). So konnten BELZNER *et al.* nach Umsetzung von **LVII** mit sechs Äquivalenten  $\text{BH}_3$ ,  $\text{AlMe}_3$  bzw.  $\text{Al}^t\text{Bu}_3$  die Amin-Boran-Addukte **LXXI** quantitativ isolieren. In einer stöchiometrischen Reaktion mit  $\text{AlMe}_3$  wurde hingegen das oxidative Additionsprodukt  $(\text{Ar}^N)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2$  **LXXII** isoliert, wobei ein Silylenfragment in die C–Al–Bindung insertiert wurde.<sup>[166]</sup>

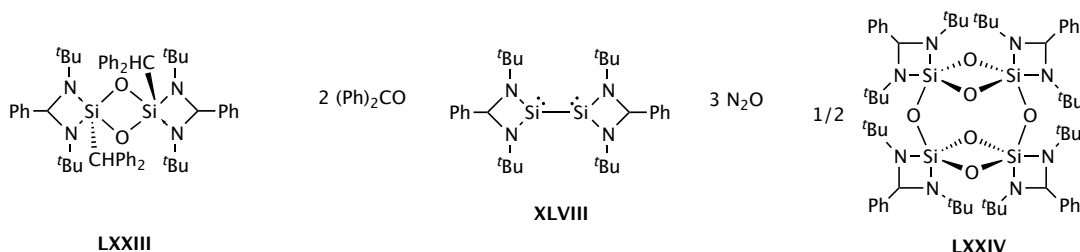


**Schema III.5:** Umsetzung des cyclischen Trisilans **LVII** mit verschiedenen Lewis-Säuren zu den Produkten **LXXI** bzw. **LXXII** in Abhängigkeit der Stöchiometrie.<sup>[166]</sup>

Viele der hier dargestellten Lewispaare zeigen außergewöhnliche Reaktivität in unterschiedlichsten Reaktionen. Im folgenden Kapitel soll nun insbesondere die Reaktivität solcher Silylen-basierender Lewispaare gegenüber Oxygenierungsmitteln und Wasser beleuchtet werden.

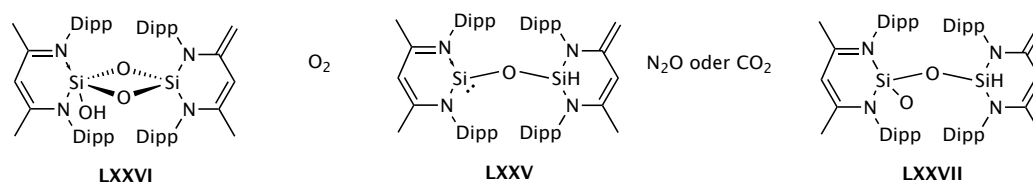
### 3.1.3 Silylene und Silylen-Lewispaare in Oxygenierungs- und Hydrolysereaktionen

Trotz der Vielzahl heute bekannter stabiler Silylene und Silylen-Lewispaare sind deren Reaktivitäten gegenüber Oxygenierungsmitteln sowie in Hydrolysereaktionen nur wenig erforscht. Viele der hier vorgestellten Reaktivitätsuntersuchungen sind Gegenstand aktueller Forschung und wurden größtenteils in jüngster Zeit publiziert. Analog zu den Siliziumorganylen mit Mehrfachbindungen eignen sich Silylene dazu gezielt kleine Sauerstoff-Siliziumeinheiten aufzubauen. Außergewöhnliche Entdeckungen wurden beispielsweise für das dimerisierte Silylen **XLVIII** von der Arbeitsgruppe um ROESKY gemacht, indem das subvalente Siliziumorganyl hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber Diphenylaceton  $(\text{Ph})_2\text{CO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  untersucht wurde.<sup>[167]</sup> Wie in Schema III.6 abgebildet, entsteht in Gegenwart des Ketons das Cyclodisiloxan **LXXIII**, während in Anwesenheit von  $\text{N}_2\text{O}$  die sofortige Bildung des Sauerstoff-verbrückten Cyclotetrasiloxans **LXXIV** beobachtet werden konnte. Die Verbindung **LXXIV** wird aufgrund der sterischen Abschirmung der bidentaten Aminoliganden an den Siliziumatomen abgeschirmt, wodurch vermutlich Oligomerisierungsreaktionen zu größeren Silizium-Sauerstoffclustern unterdrückt werden.



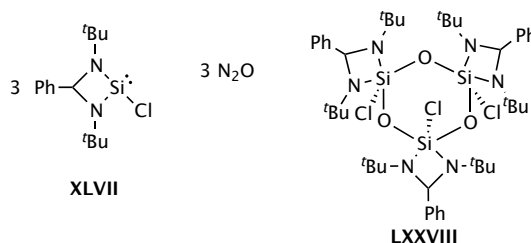
**Schema III.6:** Oxygenierung des Silylendimers **XLVIII** mit  $(\text{Ph})_2\text{CO}$  zu dem Cyclodisiloxan **LXXIII** und mit  $\text{N}_2\text{O}$  zu dem Cyclotetrasiloxan **LXXIV**.<sup>[167]</sup>

Schon zuvor erreichten DRIESS *et al.* das Sauerstoff-verbrückte Silylen **LXXV** mittels  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  zu unterschiedlichen Silizium-Sauerstoff-Verbindungen zu oxygenieren.<sup>[168]</sup> So gelang der Arbeitsgruppe die Monooxygenierung des Silylens **LXXV** zu dem Siloxysilylester **LXXVII**, wohingegen die Verwendung von  $\text{O}_2$  das zweifach Sauerstoff-verbrückte Cyclodisiloxanol **LXXVI** ergab (s. Schema III.7). Wie im vorherig gezeigten Beispiel beeinflussen bei diesen Reaktionen die sterisch anspruchsvollen  $\beta$ -Diketiminatliganden am Siliziumatom maßgeblich die Reaktivität durch kinetische Hemmung.



**Schema III.7:** Oxygenierung des Sauerstoff-verbrückten Silylens **LXXV** mit  $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  zu Cyclodisiloxan **LXXVI** und dem Siloxysilylester **LXXVII**.<sup>[168]</sup> Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

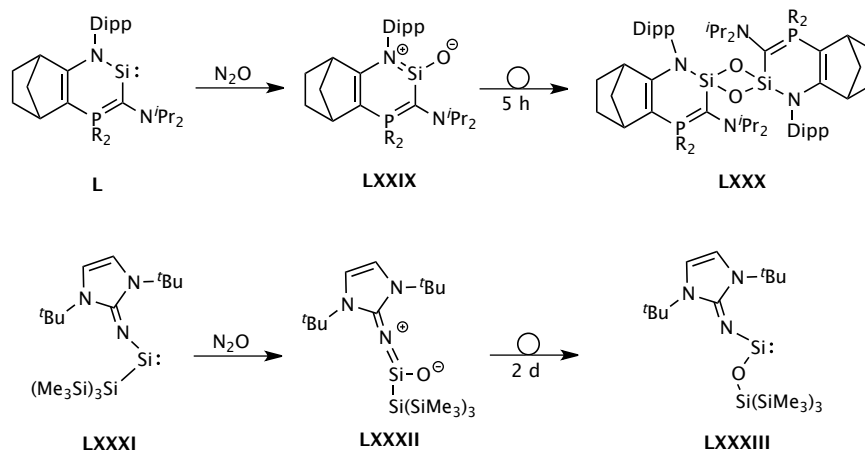
Auf derselben Grundlage basierend lässt sich das Monochlorsilylen **XLVII** selektiv zu dem Cyclotrisiloxan **LXXVIII** oxygenieren (s. Schema III.8).<sup>[164n]</sup> Die vorgeführten Reaktionen und Produktverbindungen zeigen exemplarisch, dass anhand von subvalenten Siliziumorganylen in Abhängigkeit verschiedener Oxygenierungsmittel und Ligandensysteme unterschiedlich große Silizium-Sauerstoff-Oligomere zugänglich sind.



**Schema III.8:** Quantitative Oxygenierung des Chlorsilylens **XLVII** mit  $\text{N}_2\text{O}$  zu **LXXVIII**.<sup>[164n]</sup>

Darüber hinaus konnte erst kürzlich die gezielte Oxygenierung des cyclischen Silylens **L** und des acyclischen Silylens **LXXXI** zu den temporär stabilen Silanonen ( $\text{Si}=\text{O}$ ) **LXXIX** und **LXXXII** demonstriert werden. Nach Ablauf von fünf Stunden bzw. zwei Tagen wurden nach Umlagerungsreaktionen das Siloxan **LXXX** bzw. das Siloxysilylen **LXXXIII** isoliert.<sup>[169]</sup>

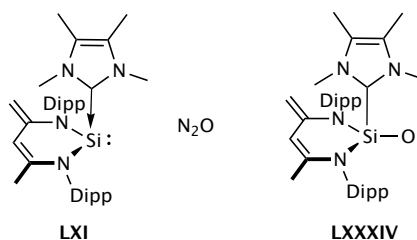




**Schema III.9:** Monooxygenierung der Silylene **L** und **LXXXI** zu den labilen Silanonen **LXXIX** und **LXXXII** sowie Umlagerungsreaktionen zu **LXXX** bzw. **LXXXIII**.<sup>[169]</sup>  $\text{PR}_2 = \text{P}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$ .

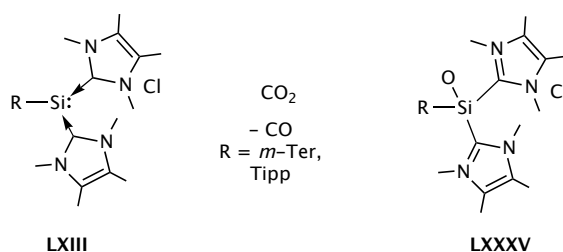
Neben den gezeigten Beispielreaktionen sind noch weitere Oxygenierungsreaktionen ausgehend von Silylenen bekannt, die hier nicht weiter ausgeführt werden.<sup>[170]</sup>

Neben den stabilen Silylenen sind auch diverse Beispiele von Oxygenierungsreaktionen an Silylen-Lewispaaren beschrieben worden. Im Jahr 2009 gelang es DRIESS, das bis dato erste NHC-gestützte Silanon **LXXXIV** zu isolieren und charakterisieren.<sup>[163b]</sup> Dazu wurde das NHC-Silylenaddukt **LXI** in Gegenwart von  $\text{N}_2\text{O}$  quantitativ umgesetzt.



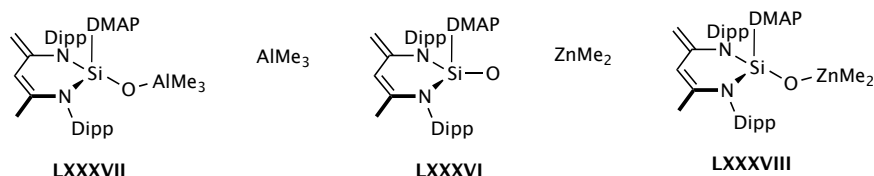
**Schema III.10:** Oxygenierung des Silylen-Lewispaars **LXI** zu dem Silanon **LXXXIV**.<sup>[163b]</sup>  
Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

Ein vergleichbares Reaktionsverhalten konnte kürzlich die Gruppe um INOUE am Beispiel der kationischen Silylene **LXIII** gegenüber Oxygenierungsmitteln demonstrieren.<sup>[171]</sup> Diese reagieren quantitativ in Gegenwart von  $\text{CO}_2$  zu den monooxygenierten Silacyliumionen **LXXXV** (s. Schema III.11).



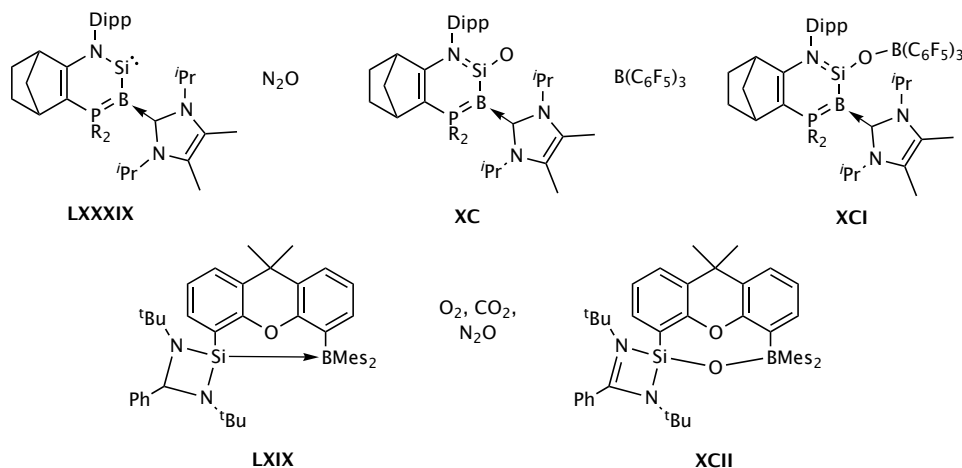
**Schema III.11:** Selektive Oxygenierung der kationischen Silylene **LXIII** mit  $\text{CO}_2$  zu den Silacyliumionen **LXXXV**.<sup>[171]</sup>  
*m*-Ter = 2,6-Dimesitylphenyl, Tipp = 2,4,6-Isopropylphenyl.

Die beiden Literaturbeispiele verdeutlichen einmal mehr die Bedeutung von Silylen-Lewispaaren im Hinblick auf Stabilisierung hochreaktiver funktioneller Gruppen wie beispielsweise endständiges Si=O. Werden additiv Lewis-Säuren zur Stabilisierung verwendet, lassen sich erweiterte reaktive Zwischenstufen isolieren. 2010 gelang es DRIESS *et al.* auf diesem Weg, die Lewis-säurestabilisierten Si=O-Einheiten des DMAP stabilisierten Silanons **LXXXVI** zu isolieren (s. Schema III.12).<sup>[172]</sup> Hierbei konnten durch Zugaben von AlMe<sub>3</sub> bzw. ZnMe<sub>2</sub> die Lewis-Säure-Basen-Addukte **LXXXVII** und **LXXXVIII** isoliert werden.



**Schema III.12:** Darstellung der durch Aluminium- und Zink-Lewis-Säuren stabilisierten Silanone von **LXXXVI**; Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, DMAP = *p*-Dimethylaminopyridin.

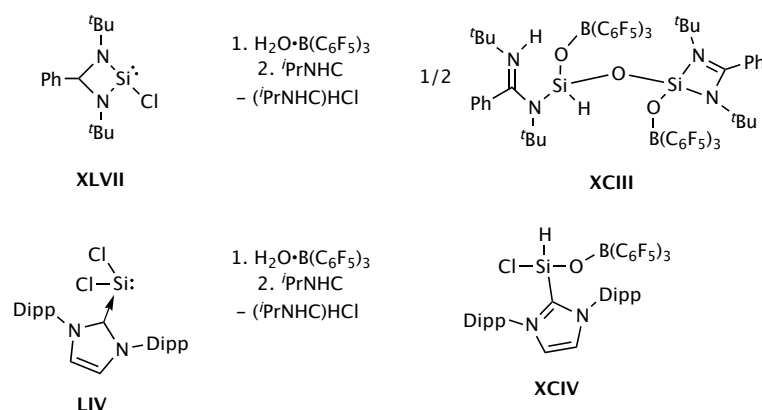
Am Beispiel des thermisch stabilen Aminoboraylidensilylens **LXXXIX** gelang es KATO und Mitarbeitenden kürzlich durch Zugabe der starken Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) die instabile Silanonspezies **XC** zu stabilisieren und als Boran-Addukt **XCI** zu isolieren (s. Schema III.13, oben).<sup>[173]</sup> DRIESS *et al.* hingegen erreichten mithilfe des intramolekularen Silylen-Boran-Lewispaars **LXIX** die direkte Aktivierung von O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O zu dem Silanonboran **XCII** (s. Schema III.13, unten).<sup>[164h]</sup>



**Schema III.13:** Oben: Oxygenierung des Aminoboraylidensilylenes **LXXXIX** zu dem Silanon **XC** und anschließende Stabilisierung durch B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**XCI**);<sup>[173]</sup> PR<sub>2</sub> = P(N<sup>*t*</sup>Bu)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl; Unten: Oxygenierung des intramolekularen Silylen-Borans **LXIX** zu dem Boran-stabilisierten Silanon **XCII**;<sup>[164h]</sup> Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

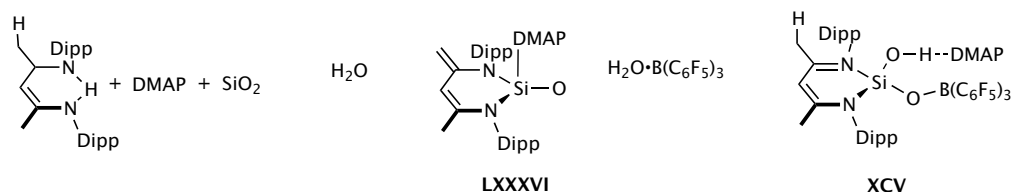
Neben der Reaktivität gegenüber Oxygenierungsmitteln wie N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> wurden zahlreiche Silylene und Silylen-Lewispaare hinsichtlich ihres Hydrolyseverhaltens untersucht. Schon bald nach der Entdeckung der ersten thermodynamisch stabilen Silacarbenen wurde die Reaktivität einiger

Verbindungen gegenüber Wasser demonstriert. Dabei wurde in allen Fällen die Bildung von Siloxanen unter der Insertion des Silylens in die O–H-Bindung beobachtet.<sup>[170c, 174]</sup> Neben der direkten Reaktion mit H<sub>2</sub>O wurde zusätzlich das Monohydrat des Tris(pentafluorphenyl)borans H<sub>2</sub>O·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> als Hydrolysereagenz gegenüber Silylenen untersucht. Mithilfe dieses Wasser-Boran-Addukts konnte ROESKY *et al.* ausgehend von dem Chlorsilylen **XLVII** das boranstabilisierte Silacetanhydrid **XCIII** isolieren (s. Schema III.14).<sup>[175]</sup> Wurde das basenstabilisierte Dichlorsilylen **LIV** mit demselben Reagenz umgesetzt, konnte daraufhin das Silaformylchloridanalogon **XCIV** erhalten werden.<sup>[176]</sup> In beiden Reaktionen fungiert ein zusätzliches Äquivalent des freien Carbens (<sup>*i*</sup>PrNHC) als reduzierende Spezies und HCl-Fänger.



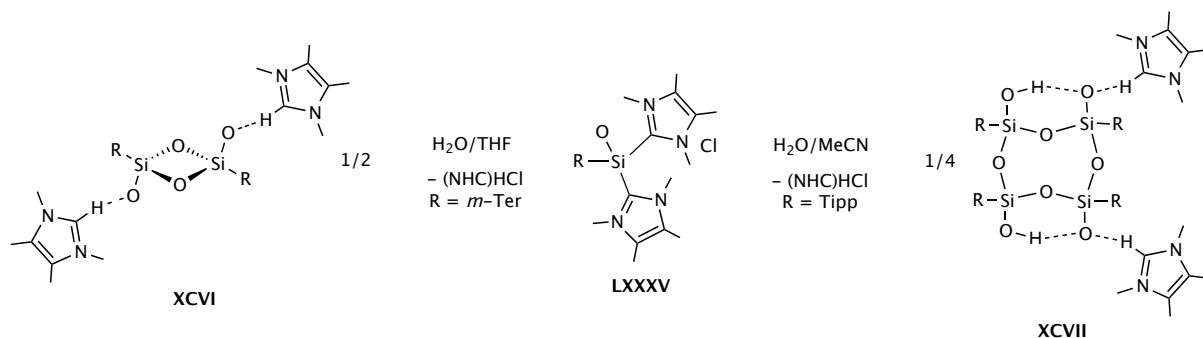
**Schema III.14:** Oben: Synthese des Donor-Akzeptor-stabilisierten Silacetanhydrid **XCIII** durch die Umsetzung von **XLVII** mit H<sub>2</sub>O·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.<sup>[175]</sup> Unten: Synthese eines Donor-Akzeptor-stabilisierten Silaformylchlorids **XCIV** durch die Umsetzung von **LIV** mit H<sub>2</sub>O·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.<sup>[176]</sup> <sup>*i*</sup>PrNHC = 1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden; Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

Beide Reaktionen demonstrieren exemplarisch die stabilisierende Rolle der Boran-Lewis-Säure an den Silanon-Sauerstoffatomen. Wurde das DMAP-stabilisierte Silylen **LXXXVI** mit äquimolaren Mengen H<sub>2</sub>O zur Reaktion gebracht, konnte nur die Zersetzung des Organosilylens und die quantitative Bildung von SiO<sub>2</sub> beobachtet werden (s. Schema III.15). Wurde alternativ das Wasser-Boran-Addukt H<sub>2</sub>O·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mit **LXXXVI** umgesetzt, wurde das Donor-Akzeptor-stabilisierte Silaanalogon einer Carbonsäure **XCIV** isoliert. Dabei dient die Lewis-Säure zur Stabilisierung der formalen Si=O-Doppelbindung, während die Lewis-Base DMAP die Silanolgruppe über eine Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert.<sup>[177]</sup>



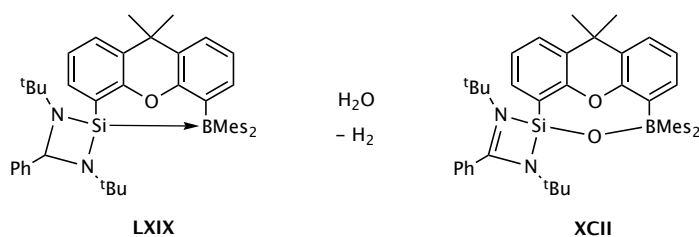
**Schema III.15:** Zersetzung von **LXXXVI** unter Hydrolysebedingungen zu SiO<sub>2</sub> und Synthese der Donor-Akzeptor-stabilisierten Hydroxosilanons **XCIV**.<sup>[177]</sup> DMAP = *p*-Dimethylaminopyridin, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

Eine gänzlich unterschiedliche Reaktivität gegenüber Wasser konnte anhand der zweifach NHC-stabilisierten Silanone **LXXXV** von INOUE *et al.* demonstriert werden.<sup>[171]</sup> In Gegenwart von einem Äquivalent H<sub>2</sub>O in THF reagierte das *m*-Terphenyl-substituierte Silanon **LXXXV** zu dem NHC-stabilisierten, dianionischen Disiloxicyclodisiloxan **XCVI**, das durch zwei kationische Imidazoliumionen über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird (s. Schema III.16). Wurde stattdessen das weniger sterisch abgeschirmte Tri(*iso*-propylphenyl)-substituierte Derivat **LXXXV** in Gegenwart von Wasser in Acetonitril ausgesetzt, erfolgte die Oligomerisierung zu dem dianionischen Dihydroxo-disiloxidocyclotetrasiloxan **XCVII**. Analog zu **XCVI** wird das Dianion über zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den Imidazoliumkationen stabilisiert.



**Schema III.16:** Hydrolyse der ionischen Silanone **LXXXV** in Abhängigkeit der Substituenten und des Lösemittels zu dem NHC-stabilisierten Disiloxicyclodisiloxan **XCVI** bzw. zu dem Dihydroxidisiloxidocyclotetrasiloxan **XCVII**.<sup>[171]</sup>  
*m*-Ter = 2,6-Dimesitylphenyl, Tipp = 2,4,6-Isopropylphenyl.

Als bis heute einziges bekanntes Silylen-Boran-Addukt zeigt die Verbindung **LXIX** in Gegenwart von H<sub>2</sub>O keine Hydrolyse des Silylens unter Ausbildung von Siloxanen oder Silanolen. Stattdessen findet eine Reduktion des Wassermoleküls zu elementarem Wasserstoff und der Bildung des Silanon-Borans **XCII** statt.<sup>[164h]</sup> Damit ist **LXIX** das erste Silylen, das unter Oxygenierungsbedingungen zu demselben Produkt wie unter Hydrolysebedingungen reagiert.



**Schema III.17:** Reaktion von **LXIX** zu dem Silanon-Boran **XCII** unter Dehydrogenierung von H<sub>2</sub>O;<sup>[164h]</sup>  
 Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

Anhand der hier aufgezeigten Reaktivitätsbeispiele lässt sich das hohe Potential von Silacarbenen und Silylen-Lewispaaren als Vorstufen in der gezielten Synthese von monomeren Silizium-Sauerstoff-Einheiten bis hin zu größeren Silizium-Sauerstoff-Oligomeren abbilden. Dabei lässt sich teilweise das Produktverhältnis in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandensysteme und der Reaktionsbedingungen beeinflussen. Zusätzliche Einflussmöglichkeiten sind durch die Wahl von externen Lewis-Säuren oder -Basen gegeben, die wiederum maßgeblich zur Reaktivität und Stabilität in Oxygenierungs- und Hydrolysereaktionen beitragen können.

---

---

## 3.2 Zielstellung

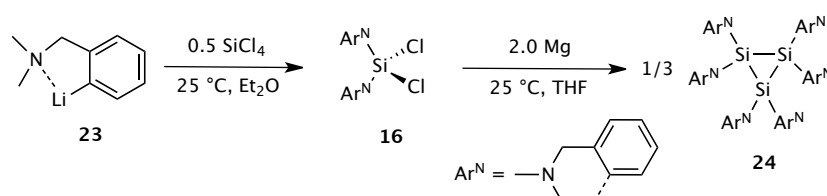
Im zweiten Abschnitt des Diskussionsteils der bestehenden Arbeit, liegt das Hauptaugenmerk auf der Darstellung von Silylenen, die als subvalente Silizium-Ausgangsverbindungen für weitere Modellverbindungen von Silicaoberflächen dienen können. Analog der Arbeiten im ersten Kapitel soll hierbei der Fokus auf Untersuchung von Oxygenierungs- und Hydrolysereaktionen liegen. Mithilfe der gezielten Implementierung eines aminofunktionalisierten  $\text{Ar}^{\text{N}}$ -Ligandens ( $\text{Ar}^{\text{N}} = 2\text{-}[(\text{dimethylamino})\text{methyl}]\text{phenyl}$ ) soll der Einfluss auf die Reaktivität der einzelnen molekularen Systeme untersucht werden. Darüber hinaus soll im folgenden Kapitel der Einfluss von Aluminium- und Bor-basierenden Lewis-Säuren auf das Reaktionsverhalten des Silylens untersucht und diskutiert werden. Wie auch im ersten Teil der Dissertation ist der Einfluss intra- bzw. intermolekularer Wechselwirkungen (insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen) auf die dargestellten Verbindungen ein zentraler Gegenstand der Forschungsarbeit. Zusätzlich werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede der neu dargestellten Verbindungen hervorgehoben und mit den zuvor synthetisierten Modellstrukturen verglichen.

### 3.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden wird in Kapitel 3.3.1 zunächst die allgemeine Darstellung des cyclischen Trisilans **24** und die Reaktivität gegenüber Oxygenierungsmitteln, Wasser und verschiedenen Lewis-Säuren behandelt. Im darauf folgenden Kapitel 3.3.2 wird die Reaktivität des Silylen-Boran-Addukts **32** beleuchtet und schließlich in Kapitel 3.3.3 dessen Oxygenierung und basenkatalysierte Kondensation eingehend diskutiert.

#### 3.3.1 Darstellung und Reaktivitätsuntersuchungen des cyclischen Trisilans **24**

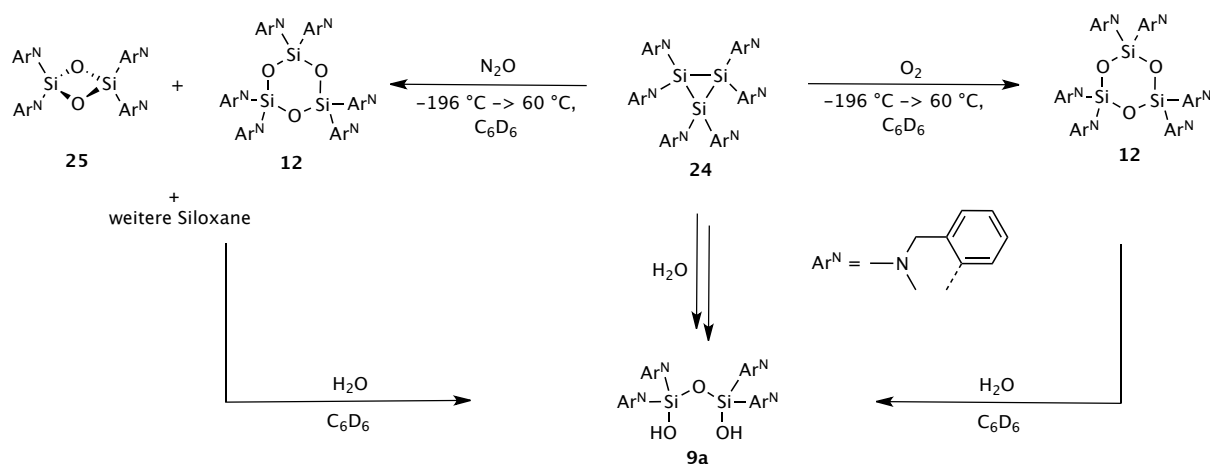
Als Ausgangsverbindung für die weiterführenden Hydrolyse- und Kondensationsstudien diene das cyclische Trisilan 1,1,2,2,3,3-Hexakis[2-((dimethylamino)methyl)phenyl]cyclotrisilan **24**, das als Quelle von monomeren Silylen-Einheiten bereits von BELZNER und Mitarbeitenden vorwiegend in pericyclischen Reaktionen beschrieben wurde.<sup>[166, 178]</sup> Die Darstellung des subvalenten Silans erfolgt über eine dreistufige Synthese ausgehend von Dimethylbenzylamin und Siliziumtetrachlorid zu dem entsprechenden Dichlordiarylsilan **16**. Darauf folgend ist das Cyclotrisilan **24** durch reduktive Dehalogenierung mit elementarem Magnesium in guten Ausbeuten zugänglich (s. Schema III.18).<sup>[135]</sup> Anhand der aufgenommenen NMR-Spektren konnte die spektroskopische Reinheit der Verbindung bestimmt werden.



**Schema III.18:** Literaturbekannte Syntheseroute des Cyclotrisilans **24**.

In früheren Arbeiten wurde bereits gezeigt, dass die Verbindung **24** mithilfe von organischen Isocyanaten und Isothiocyanaten in cyclische Siloxane unterschiedlicher Ringgröße überführt werden kann.<sup>[121]</sup> Die Reaktion gegenüber Luftsauerstoff hingegen wurde bis dato nicht beschrieben. Aus diesem Grund wurde die Reaktion von **24** gegenüber Disauerstoff (O<sub>2</sub>) und Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O) durchgeführt und anschließend analysiert (s. Schema III.19). Überraschenderweise ist die Reaktion von **24** gegenüber O<sub>2</sub> selektiver als die Oxygenierung mit N<sub>2</sub>O. So zeigt das <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR-Spektrum der Reaktion mit Sauerstoff nur ein neues Hauptsignal bei  $\delta = -40.0$  ppm in der <sup>29</sup>Si-Domäne. Dieses kann dem Cyclosiloxan **12** zugeordnet werden, das bereits im Vorfeld eingehender analysiert und charakterisiert wurde (s. Kapitel 2.3.7). Im entsprechenden Spektrum der Umsetzung mit N<sub>2</sub>O finden sich dagegen in der <sup>29</sup>Si-Domäne zahlreiche Kreuzpeaks im Verschiebungsbereich cyclischer Siloxane. Anhand vergleichbarer Literaturdaten lassen sich die NMR-Signale der beiden Hauptprodukte **12** ( $\delta = -40.0$  ppm) und **25** ( $\delta = -45.6$  ppm) eindeutig zuordnen.<sup>[121]</sup> In keinem der

beiden Fälle war es möglich, die gebildeten Hauptprodukte vom entstandenen Produktgemisch abzutrennen. Die Zugabe von überschüssigen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$ , führt jedoch auf beiden Reaktionspfaden zu der Bildung des Siloxandiols **9a**, das bereits ausführlich in Kapitel 2 beschrieben wurde (s. Kapitel 2.3.7). Wie bereits in den Vorarbeiten von BELZNER *et al.* berichtet, führt die direkte Hydrolyse des Trisilans zur Bildung von Diarylsilandiol **10a** ( $\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ar}^{\text{N}} = 2\text{-}((\text{Dimethylamino})\text{methyl})\text{phenyl}$ ). Letzteres lässt sich durch einfache Kondensation in das Siloxandiol **9a** überführen (s. Schema III.19).<sup>[135]</sup>



**Schema III.19:** Oxygenierungsreaktionen von **24** mit  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  und anschließender Hydrolyse zu **9a**.

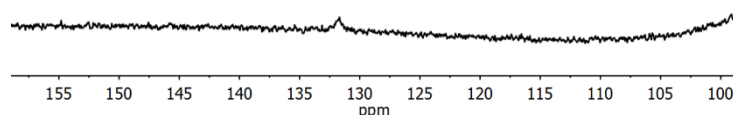
Bisherige Anläufe zur Isolierung des monomeren Diarylsilylens, ausgehend von **24**, waren erfolglos. Allerdings besteht bei höheren Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen dem Tri- und dem Monomer.<sup>[166, 178]</sup> Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen der Photochemie von Trisilanen und der Isolierung von Silylenen, wurde die Generation von Silylenen mithilfe eines UV-Reaktors untersucht. Dafür wurde eine *n*-Heptan-Lösung von **24** mit THF versetzt (12:1) und die Lösung unter Schutzgasatmosphäre für vier Tage in einem UV-Reaktor bestrahlt. Nach Ablauf der Zeit konnten im  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktionslösung vier neue Signale in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne beobachtet werden, die auf die Bildung von vierfach-koordinierten Organosilanen hinweisen. Das Edukt war nach der Gesamtzeit der Bestrahlung vollständig verbraucht. Alle Versuche das gebildete Produktgemisch zu isolieren waren erfolglos. Keine der dargestellten Verbindung erwies sich als monomere Silyleneinheit, weshalb die weitere Untersuchung des Produktgemisches eingestellt wurde. Dennoch zeigt das durchgeführte Experiment, dass sich das Trisilan **24** mithilfe harter UV-Strahlung vollständig aktivieren und umsetzen lässt.

Eine andere Herangehensweise reaktive Silacarbene zu zähmen, ist die Darstellung von Silylen-Lewis-Säure oder -Basenpaaren. Da Organosilylene einen ambiphilen Charakter besitzen, sind sowohl Addukte durch *n*-Donor-Komponenten als auch Lewis-Säure-Silylen-Addukte bekannt und zugänglich.<sup>[70b, 127b, 158a]</sup> Einige dieser Addukte besitzen gegenüber den freien Silacarbene eine deutlich höhere Aktivierungsbarriere in Oxygenierungs- und Hydrolysereaktionen, weshalb sie sich einfacher isolieren und handhaben lassen.<sup>[154a, 154d, 163a, 164a, 164b, 164e, 164f, 165, 176-177, 179]</sup> Viele der hier genannten Beispiele zeigen auch nach der Lewispaarbildung noch hohe Reaktivität gegenüber diversen Substraten wie z.B. kleinen Molekülen wie Ammoniak,  $\text{CO}_2$  oder gar Wasser.<sup>[164h, 164l, 175]</sup> Die



Arbeitsgruppe um BELZNER hatte bereits Ende der 90er Jahre zahlreiche Versuche unternommen, mithilfe diverser Lewis-Säuren und -Basen das Cyclotrisilan **24** zu aktivieren, was zu der Bildung isolierbarer Silyliumionen führte.<sup>[158a]</sup> Als Konsequenz daraus wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit erneut Untersuchungen zur Isolierung von Lewis-Säure-Silylenpaaren aus **24** unternommen. Zu diesem Zweck wurde **24** mit äquivalenten Mengen diverser Bor- und Aluminium-Lewis-Säuren umgesetzt und deren Reaktionsanalytik gegenübergestellt. Dabei wurden die Reaktivität gegenüber jeweils zwei Aluminium- bzw. Bor-basierenden Lewis-Säuren untersucht, die unterschiedlich starke Lewis-Aciditäten aufweisen. Bei den Boranen wurde sowohl das Triphenylboran (BPh<sub>3</sub>) als auch das perfluorierte Analogon Tris(pentafluorphenyl)boran B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> getestet, das der unfluorierten Spezies gegenüber deutlich Lewis-acider ist.<sup>[180]</sup> Bei den Aluminium-Lewis-Säuren wurden die analog substituierten Alane AlPh<sub>3</sub> und Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> eingesetzt. Entgegen den Boranen waren diese ausschließlich als Lewis-Basen-Addukte Triphenylalan-Butyletherat und Tris(pentafluorphenyl)alan-Toluol zugänglich.<sup>[181]</sup> Im direkten Vergleich der beiden perfluorierten Lewis-Säuren besitzt das Boran deutlich höhere Lewis-Acidität, was bereits in zahlreichen Reaktivitätsvergleichsstudien gezeigt worden ist. Dabei neigt das Boran primär zur Ausbildung frustrierter Lewis-Säure-Basenpaare, wohingegen das perfluorierte Alan klassische Lewispaausbildungsreaktionen bevorzugt.<sup>[182]</sup>

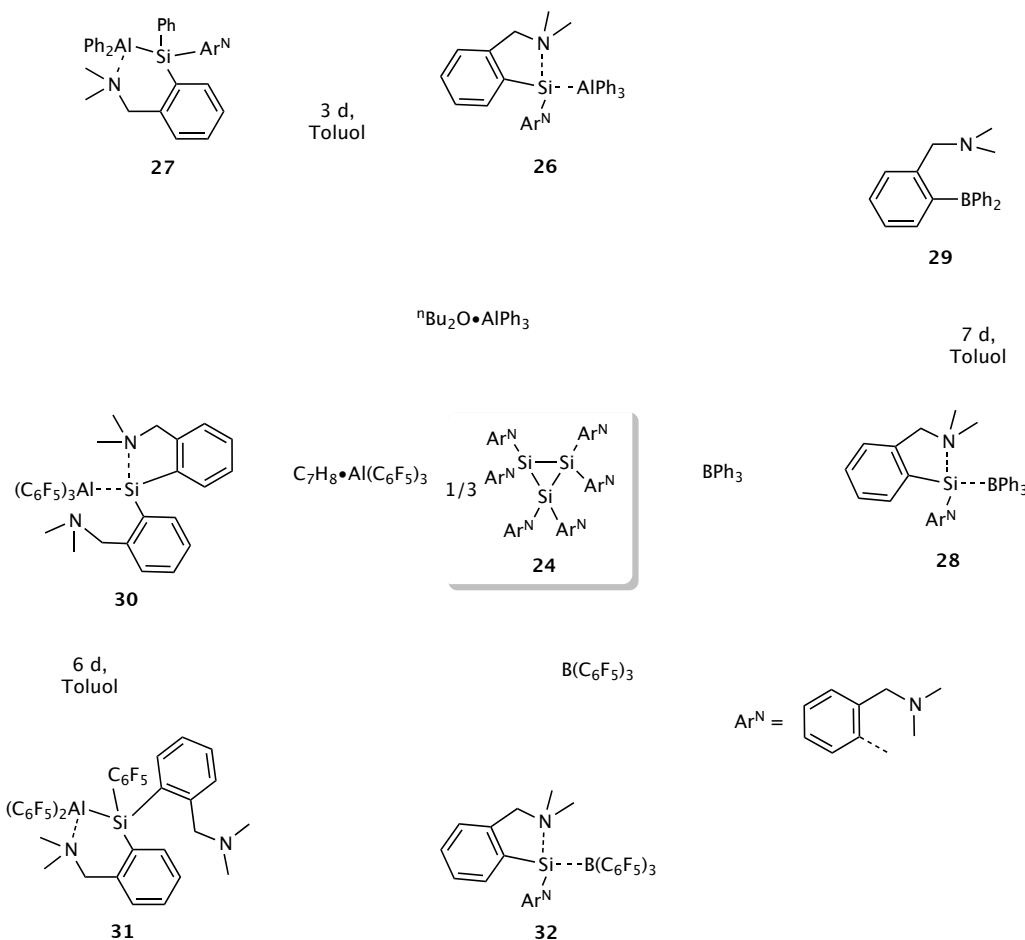
Wie in Schema III.20 zu erkennen ist, wurde **24** mit allen vier Lewis-Säuren jeweils im stöchiometrischen Verhältnis von 3:1 umgesetzt. Im Falle der phenylsubstituierten Lewis-Säuren BPh<sub>3</sub> und AlPh<sub>3</sub> zeigten sich bereits deutliche Unterschiede im Reaktionsverlauf. Nach Zugabe des AlPh<sub>3</sub> wurde keine optische Veränderung der Reaktionslösung detektiert, doch konnte nach 24 Stunden anhand des <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR-Spektrums die Bildung eines neuen Produktes in der <sup>29</sup>Si-Domäne bei  $\delta = -32.8$  ppm nachgewiesen werden. Zugleich lässt sich im <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein schwaches Singulett bei  $\delta = 131$  ppm finden, das im Bereich literaturbekannter Silylen-Alanverbindungen liegt (s. Abbildung III.7).<sup>[164f]</sup>



**Abbildung III.7:** Ausschnitt aus dem <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **26** in [D<sub>8</sub>]Toluol nach 24 h Reaktionszeit.

Anhand der beiden Verschiebungen kann davon ausgegangen werden, dass **26** eine koordinative Si-Al-Bindung aufweist. Zahlreiche Versuche, Einkristalle der Verbindung zu isolieren, führten zu keinem Erfolg. Wird die Reaktionslösung für drei Tage erwärmt, wird kein Signal mehr im <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erhalten. Im <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR-Spektrum dagegen finden sich drei neue <sup>29</sup>Si-Signalsätze, wobei sich ein Signalsatz als eindeutiges Hauptprodukt hervorhebt. Aufgrund der gefundenen Verschiebung bei  $\delta = -29.9$  ppm in der <sup>29</sup>Si-Domäne des <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR-Spektrums, ist es naheliegend, dass das Silylen die benachbarte Metall-Kohlenstoffbindung aktiviert hat. Über vergleichbare Insertionsreaktionen von Silylenen gegenüber Lewis-Säuren, wurde zuvor von METZLER, DRIESS und BRAUNSCHWEIG berichtet, woraus sich der Strukturvorschlag von **27** ableitet.<sup>[164d, 165, 183]</sup> Der Betrag der <sup>29</sup>Si-Verschiebung liegt im Bereich vierfach substituierter Organosilane und stimmt

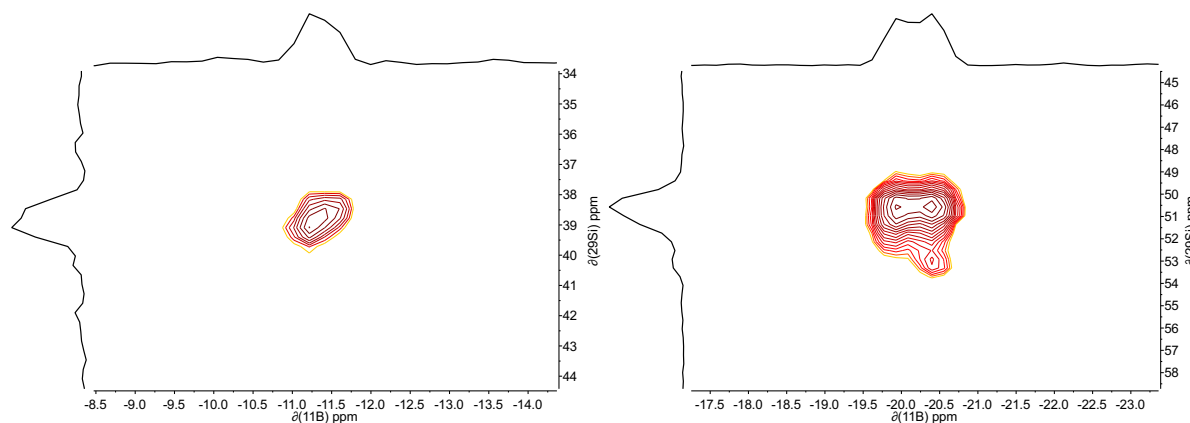
gut mit den Werten für  $[\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3(\text{DBU})]$  ( $\text{DBU} = 1,8\text{-Diazabicyclo}[5.4.0]\text{undec-7-en}$ ), sowie für  $\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{AlMe}_2)(\text{Ar}^{\text{N}} = 2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4)$  überein.<sup>[184]</sup> Trotz zahlreicher Anläufe war es nicht möglich, qualitativ geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.



**Schema III.20:** Reaktivität von Cyclotrisilan **24** gegenüber verschiedenen Bor- und Aluminium-Lewis-Säuren.

Während nach Zugabe des Triphenylalans keine optische Veränderung der Reaktionslösung eintritt, bildet sich nach Zugabe von Triphenylboran bereits nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag, der als das Silylen-Boran-Addukt **28** identifiziert werden kann. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung findet sich ein leicht verbreitertes Singulett bei  $\delta = -9.6$  ppm, das im Bereich charakteristischer Verschiebungen für vierfach-koordinierte Borverbindungen erscheint.<sup>[185]</sup> Zusätzlich findet im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum eine markante Veränderung der Silizium-Verschiebung statt, die um den Wert  $\Delta\delta = 106$  ppm tieffeldverschoben erscheint. Anhand eines  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektrums war es möglich, die Korrelation der beiden benachbarten Heteroatome aufzuzeigen. In erster Linie diene diese Analysemethode der Strukturaufklärung von **28**, da nur bei vorhandener Koordination des Borans an das zentrale Siliziumatom ein Crosspeak im  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektrum zu erwarten gewesen wäre (s. Abbildung III.8). Zusätzlich konnte der  $^{29}\text{Si}$ -shift von  $\delta = 39.0$  ppm anhand eines  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrums bestätigt werden. Wie bereits für vergleichbare Systeme beschrieben worden ist, ist auch **28** nicht in Lösung stabil.<sup>[164e, 164f]</sup> Wird die Verbindung bei Raumtemperatur in Toluol stehen gelassen, lässt sich nach einer Woche das Transarylierungsprodukt

[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-diphenylboran **29** als farblose Kristalle isolieren.<sup>4</sup> Anschließende NMR-Studien gaben keinen Aufschluss über den Verbleib der Siliziumatome. Es ist anzunehmen, dass das Silylen-Boran eine langsame C–B-Aktivierungsreaktion durchläuft, die abschließend in der Bildung des thermodynamisch stabileren, intramolekularen Lewispaars **29** resultiert.

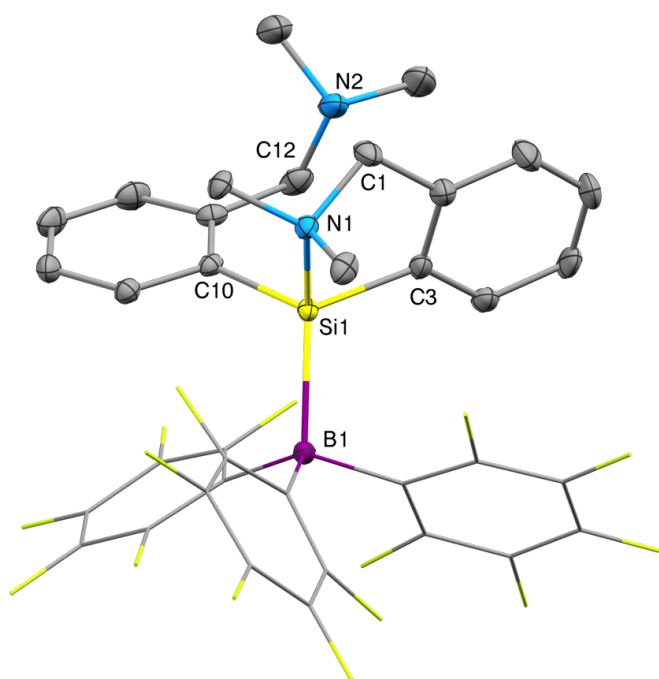


**Abbildung III.8:**  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektren von **28** (links) und **32** (rechts). Beide Spektren zeigen die direkte Korrelation eines Siliziumatoms zu einem Boratom. Im Falle von **32** beträgt die Kopplungskonstante  $^1J_{\text{Si-B}} = 58 \text{ Hz}$ .

Nachdem sich die beiden schwächeren Lewis-Säuren  $\text{AlPh}_3$  und  $\text{BPh}_3$  als weniger geeignet zur Isolierung einer Silylen-Spezies herausgestellt hatten, wurden im Folgenden die entsprechenden perfluorierten Lewis-Säuren  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  dargestellt und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht (s. Schema III.20). Die Zugabe des perfluorierten Alans  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  resultierte in der langsamen Entfärbung der gelblichen Lösung von **24**. Im  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte sich bereits nach einer 24-Stunden-Reaktionszeit die Bildung verschiedener  $^{29}\text{Si}$ -Signale im Bereich vierfach-koordinierter Siliziumverbindungen. Das  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte die Bildung eines stark verbreiterten Signals bei  $\delta = 106 \text{ ppm}$  im Bereich koordinierter Aluminiumorganyle. Diese chemische Verschiebung liegt im Bereich zahlreicher vierfach-koordinierter  $[\text{AlX}_4]^-$ -Spezies, woraus der Strukturvorschlag **30** resultiert (s. Schema III.20).<sup>[186]</sup> Trotz diverser Versuche gelang es nicht, Einkristalle des Addukts zu isolieren. Weitere Versuche die Silylen-Alan-Adduktbildung zu forcieren, führten zur Ausbildung eines Produktgemisches, wobei voraussichtlich die Verbindung **31** als Hauptprodukt gebildet wird. Analog der Reaktion mit  $\text{AlPh}_3$  findet bei längerer Exposition bzw. thermischer Energiezufuhr die oxidative Addition der Metall–Kohlenstoff-Bindung statt. Dabei insertiert das Silylen in die Aluminium–Kohlenstoff-Bindung einer Pentafluorphenylgruppe, was die Oxidation des Siliziumzentrums zur Folge hat. Im  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum des extrahierten Reaktionsgemisches findet sich dafür ein Signalsatz in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne bei  $\delta = -52.2 \text{ ppm}$ . Verglichen mit der Verschiebung für **27** liegt diese weiter hochfeldverschoben vor ( $\Delta\delta = 20 \text{ ppm}$ ). Da auch Variationen der Reaktionsbedingungen nicht zur Isolierung der gesuchten intermediären Aluminium–Silizium-Spezies führten, wurde der Fokus auf die Reaktion mit der stärkeren Bor-Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  gelegt. Bereits wenige Minuten nach Zugabe

<sup>4</sup> Eine ausführliche Diskussion der Kristallstruktur befindet sich im Anhang 7.2.14.

des Borans zu der Trisilan-Lösung wurde die Bildung eines intensiv gelben, zweiphasigen Gemisches im Reaktionskolben registriert. Nach wenigen Stunden konnte zusätzlich die Entstehung eines farblosen Feststoffes in Lösung beobachtet werden. Die isolierte Substanz **32** weist eine erstaunliche Stabilität im Festkörper auf und bleibt auch nach mehreren Monaten in verschiedenen organischen Lösemitteln unzersetzt. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Toluol-Lösung von **32** konnten farblose Einkristalle gezüchtet werden, die für die Strukturanalyse durch Röntgenstrahlbeugung geeignet waren.



**Abbildung III.9:** Struktur von **32** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Alle Pentafluorphenylgruppen sind als Drahtmodell vereinfacht dargestellt.

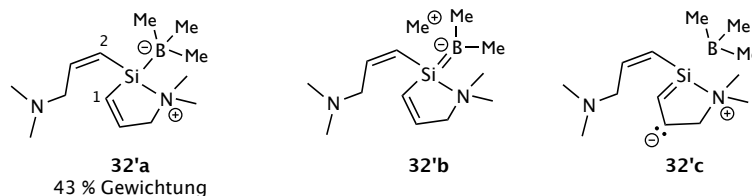
**Tabelle III.1:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **12** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-B1	2.178(2)	B1-Si1-N1	123.01(8)
Si1-N1	1.9847(17)	B1-Si1-C3	113.31(9)
Si1-C3	1.889(2)	B1-Si1-C10	113.03(9)
Si1-C10	1.901(2)	C3-Si1-C10	117.15(8)
N1-C1	1.514(2)	C3-Si1-N1	88.33(8)
N2-C12	1.468(3)	C10-Si1-N1	99.72(8)

Anhand der Röntgenstrukturanalyse konnte die Bildung einer isolierten Silyleneinheit, stabilisiert durch  $B(C_6F_5)_3$ , nachgewiesen werden. Die Verbindung **32** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe

*P*1. In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle ( $Z = 2$ ) und die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des Lewispaars. Die Festkörperstruktur von **32** enthüllt die ambiphile Natur des Si(II)-Zentrums, da sowohl die intramolekulare Amin-Lewis-Base als auch die Boran-Lewis-Säure gleichermaßen das Zentralmetall koordinieren. Der Si1–N1-Bindungsabstand beträgt 1.9847(17) Å und liegt im Bereich vergleichbarer, koordinativer Si–N-Bindungslängen.<sup>[164e, 164f, 174b, 177]</sup> Der Si1–B1-Kontakt misst 2.178(2) Å und zeigt gute Übereinstimmung mit denen anderer, literaturbekannter Silylen-Borane.<sup>[154a, 164e, 164f, 164i, 179]</sup> Das zentrale Si-Atom liegt verzerrt tetraedrisch koordiniert vor, was anhand der Bindungswinkel in Tabelle II.9 ersichtlich wird. Lediglich die Bindungswinkel C3–Si1–N1 (88.33(8)°) und C10–Si1–N1 (99.72(8)°) weisen einen deutlich spitzeren Winkel < 100° auf. Während die beiden C–Si-Bindungsabstände Si1–C3 (1.889(2) Å) und Si1–C10 (1.901(2) Å) annähernd gleich sind, weichen die beiden N–C-Bindungsabstände zu den Aminresten N1–C1 (1.514(2) Å) und N2–C12 (1.468(3) Å) signifikant voneinander ab. Die Ursache der Bindungsverlängerung liegt in der Koordination des Stickstoffatoms N1 an dem Siliziumatom und der daraus folgenden Bildung des gespannten Fünfringes.

Aufgrund der ungewöhnlichen Struktur des Silylen-Borans im Festkörper wurden zusätzlich quantenchemische Berechnungen zur Bindungsanalyse durchgeführt.<sup>5</sup> Für die Optimierung der Struktur **32** in der Gasphase wurde der Basissatz PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP/COSMO (THF) verwendet. Dabei wurde für die Si–B-Bindung ein Abstand von 2.1599 Å und für den Si–N-Kontakt ein Wert von 1.9828 Å berechnet. Beide Werte decken sich gut mit den experimentell bestimmten Bindungsabständen. Gleichmaßen zeigt der Bindungswinkel B–Si–N mit 124.31° sehr gute Übereinstimmung mit dem der Röntgenstrukturanalyse (s. Tabelle II.9).



**Schema III.21:** Darstellung der priorisierten NRT-Resonanzstruktur **32'a**, sowie der Grenzstrukturen **32'b** und **32'c** als Beispiele für doppelgebundene bzw. nicht-bindende Strukturen (PBE0/def2-TZVP).

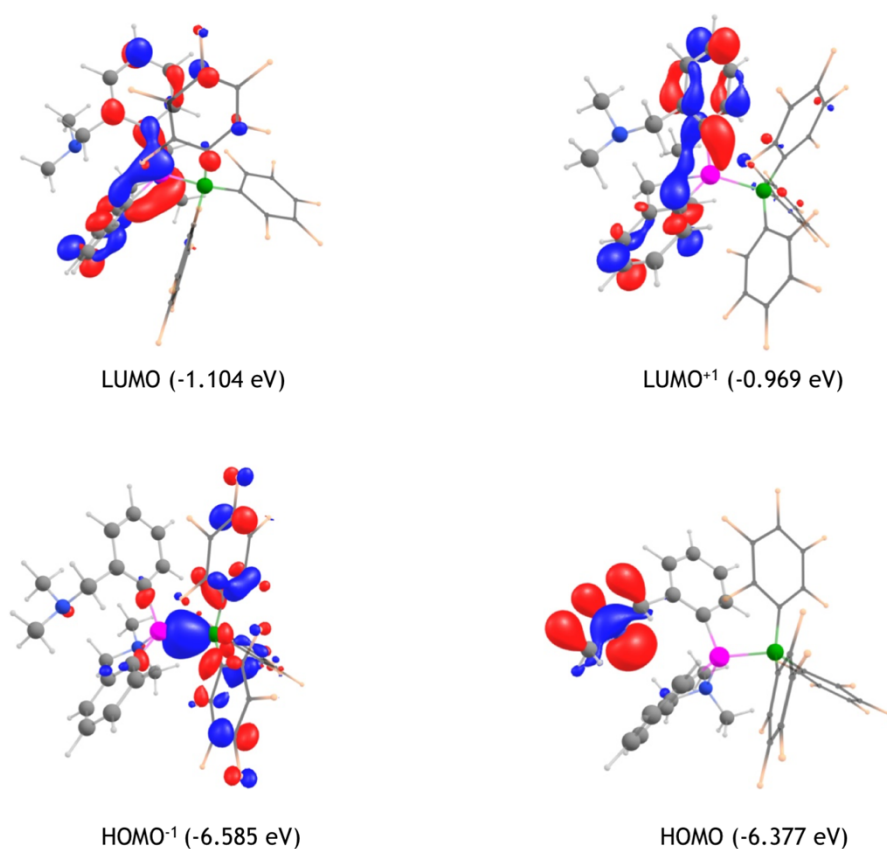
Die Analyse der Bindungssituation in dem Silylen-Boran, wurde mithilfe der Natural Resonance Theory (NRT) durchgeführt.<sup>[187]</sup> Um den Rechnungsaufwand zu verringern, wurde die vereinfachte Modellstruktur **32'a** verwendet (s. Schema III.21). Die Strukturoptimierung von **32'a** erfolgte dabei auf Basis von PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP. Dabei wurde für die aus der Röntgenkristallstrukturanalyse abgeleitete Resonanzstruktur **32'a** eine Gewichtung von 43 % berechnet. Die Strukturen **32'b** und **32'c** zeigen dabei extreme Grenzverhältnisse, bei denen sowohl eine Si=B-Doppelbindung unter Spaltung einer B–C-Bindung als auch eine C=Si-Doppelbindung unter Abspaltung des Borans ausbilden kann. Zusätzlich konnten anhand derselben Methode die Bindungsordnungen der vier Si-Bindungen der Modellverbindung **32'a** berechnet werden (s. Tabelle III.2).

<sup>5</sup> Die quantenchemischen Berechnungen wurden von Dr. R. Müller unter Prof. Dr. Kaupp (TU Berlin) durchgeführt.

**Tabelle III.2:** Ausgewählte NRT-Bindungsordnungen für die Modellverbindung **32'a**.

Bindung	Gesamtwert	Kovalenter Anteil	Ionischer Anteil
Si-B	0.93	0.81	0.12
Si-N	0.92	0.20	0.72
Si-C1	0.99	0.49	0.50
Si-C2	0.98	0.50	0.48

Zusätzlich wurde die Berechnung der kanonischen Molekülorbitale der Verbindung **32** durchgeführt, wobei das COSMO-Modell der gerechneten Molekülstruktur von **32** verwendet wurde. Die erhaltenen Berechnungen zeigen sehr deutlich, dass die vorliegende Si-B-Bindung überwiegend kovalenten Charakter besitzt. Das HOMO<sup>-1</sup> (-6.585 eV) entspricht dabei hauptsächlich der  $\sigma$ -Bindung zwischen dem Bor- und dem Siliziumatom, wobei aufgrund der chemischen Umgebung der beiden Atome eine gewichtete Lage des Orbitals am Si-Atom gefunden wurde. Das energetisch höher liegende HOMO (-6.377 eV) entspricht in erster Näherung dem freien Elektronenpaar des ungebundenen Aminstickstoffrestes. Sowohl das LUMO (-1.104 eV) als auch das energetisch höher liegende LUMO<sup>+1</sup> (-0.969 eV) repräsentieren beide 3-Zentren- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Siliziumatom und den benachbarten Arylliganden. Die berechnete HOMO-LUMO-Differenz beträgt -5.273 eV.



**Abbildung III.10:** Ausgewählte Grenzorbitale und deren relative Energien der COSMO-optimierten Struktur von **32**;  
B = pink, Si = grün, C = grau, F = orange.

Die NMR-spektroskopische Analyse des isolierten Feststoffes **32** zeigt ein Singulett bei  $\delta = -20.2$  ppm für vierfach-koordiniertes Boran im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum. Im Vergleich zu dem freien Boran, wird das NMR-Resonanzsignal um  $\Delta\delta = 80$  ppm hochfeldverschoben. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Werten anderer, literaturbekannter Silylen-Boran-Addukte überein.<sup>[154a, 164]</sup> Aufgrund der Kopplung zu den benachbarten Borkernen  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$  am Siliziumatom, ist der Einfluss der quadrupolar induzierten Wechselwirkung so stark, dass keine direkte Aufnahme der  $^{29}\text{Si}$ -Resonanz möglich war.<sup>[185]</sup> Stattdessen gelang es jedoch, durch die direkte Korrelation der  $^{11}\text{B}$ -Kerne zu den  $^{29}\text{Si}$ -Kernen, die  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebung von **32** mithilfe eines  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Experiments zu detektieren (s. Abbildung III.8). Die chemische Verschiebung in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne beträgt  $\delta = 50.5$  ppm und die Kopplungskonstante der Silizium-Bor-Kopplung beträgt dabei  $^1J_{\text{Si-B}} = 58$  Hz. Dieser Wert hat eine herausragende Übereinstimmung mit dem des Silylen-Boran-Addukts  $\text{I}^t\text{BuN}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)\text{Si} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{I}^t\text{Bu} = (\text{HCN}^t\text{Bu})_2\text{C}=\text{N}$ ).<sup>[164]</sup> Die gefundene chemische Verschiebung ist ein eindeutiger Indikator für die Existenz einer Si(II)-Verbindung, deren NMR-Signal erwartungsgemäß stark tieffeldverschoben erscheint. In der Tat weisen zahlreiche bekannte Silylene sehr vergleichbare chemische Verschiebungen auf.<sup>[67c, 70b, 127a, 127b, 142, 158a, 188]</sup> Zusätzlich konnte die Signallage der Verbindung anhand eines  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrums nachgewiesen werden ( $\delta = 52.2$  ppm,  $^1J_{\text{Si-B}} = 79$  Hz, s. Abbildung III.11). Bemerkenswerterweise zeigt das Festkörper-NMR-Spektrum von **32** eine starke Ähnlichkeit mit dem des Bis(amidinatosilylen)-Borans  $[\text{PrNC}(\text{Ph})\text{N}^t\text{Pr}]_2 \cdot \text{BPh}_3$ , das eine vergleichbare Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{Si-B}} = 85$  Hz hat.<sup>[164]</sup>

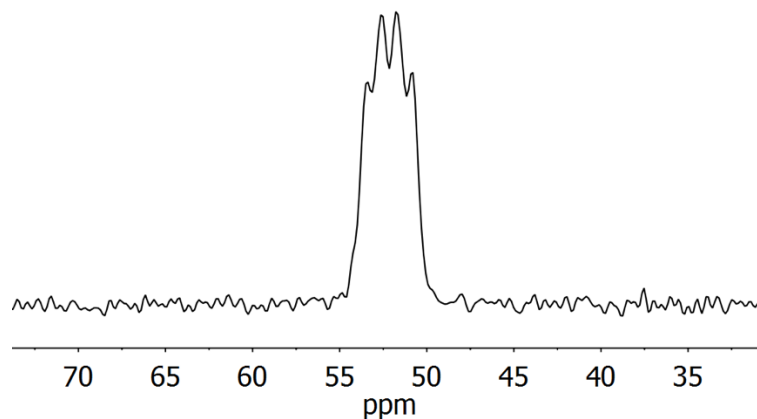
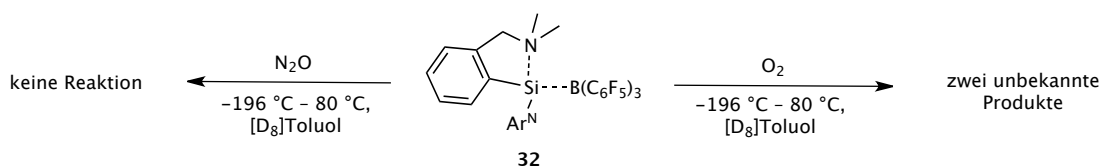


Abbildung III.11:  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von **32**.

Das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Silylen-Borans zeigt drei charakteristische Signalsätze bei  $\delta = -130.3$ ,  $-162.1$  und  $-167.0$  ppm für die *ortho*-, *para*- bzw. *meta*-Fluoratome der Pentafluorphenylringe. Entgegen der Signallagen des freien Borans erscheinen die Signale für **32** leicht tieffeldverschoben.<sup>{Dagorne, 2000 #620}</sup> Zusätzlich wurden die NMR-Verschiebung anhand von DFT-Berechnungen auf  $\delta = 21.7$  ppm ( $^{11}\text{B}$ ) bzw.  $\delta = 55.7$  ppm ( $^{29}\text{Si}$ ) bestimmt, was ebenfalls gut mit dem experimentell bestimmten Wert übereinstimmt. Darüber hinaus gelang es, LIFDI-TOF-MS Spektren einer Toluollösung von **32** aufzunehmen. Das Massenspektrum zeigt als Molekülionenpeak  $[\text{M}]^+ m/z = 511.969$  (ber.:  $m/z = 511.985$ ), der der freien Lewis-Säure  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$  zugeordnet werden kann. Der Bruch der Si-B-Bindung in der Gasphase ist ein Hinweis auf mögliche Reaktivität des Lewispaars gegenüber kleineren Molekülen. Darüber hinaus konnte die Reinheit von **32** durch eine Elementaranalyse bestätigt werden.

### 3.3.2 Reaktivität des Silylen-Borans **32** gegenüber Oxygenierungsmitteln und Wasser

Nachdem das Silylen-Boran-Addukt **32** erfolgreich isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte, wurde es im Folgenden hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber Oxygenierungsmitteln sowie in Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen untersucht. Die gezielte Oxygenierung von Silylenen zu so genannten Silanonen (Silaketonen) ist Gegenstand aktueller Forschung und konnte bisher nur anhand weniger Exemplare gezeigt werden.<sup>[163b, 164h, 169, 173, 174b, 189]</sup> DRIESS und Mitarbeitende konnten bereits mehrere Beispiele von Si-O-Verbindungen darstellen, die mithilfe von Lewis-Säuren eine dipolare Si-O-Bindung mit Doppelbindungsanteilen stabilisieren.<sup>[163b, 164h, 168, 174b, 177]</sup>

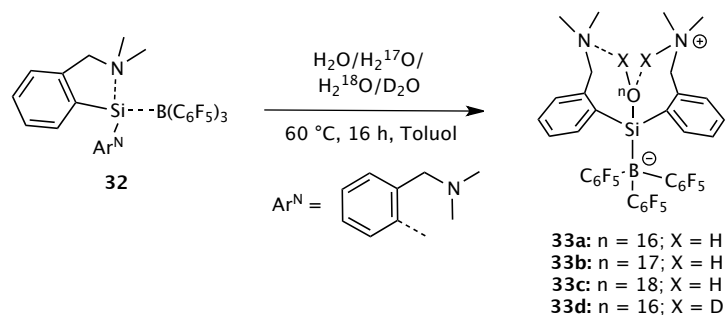


**Schema III.22:** Oxygenierungsversuche von **32** mit O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O.

Zu diesem Zweck wurden jeweils Toluol-Lösungen von **32** entgast, anschließend mit O<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O gesättigt und für mehrere Tage bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht (s. Schema III.22). Im Falle der Reaktion mit molekularem Sauerstoff lassen sich nach sieben Tagen bei 80 °C die Bildung zweier O-B-Spezies anhand von Signalen geringer Intensität im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei  $\delta = -5.7$  und 1.2 ppm nachweisen. Dennoch bleibt der Großteil des Edukts trotz der Anwesenheit eines Überschusses O<sub>2</sub> unverändert in Lösung. Die Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Wochen führte zu keiner Veränderung der Zusammensetzung in Lösung. In Konsequenz reagiert **32** nur sehr langsam mit Sauerstoff, was möglicherweise auf die sterische Abschirmung der Si-B-Bindung zurückzuführen ist. Es gelang nicht, eine der neu entstandene Sauerstoffspezies mithilfe von fraktionierter Kristallisation zu isolieren. Im Kontrast dazu findet keine Oxygenierungsreaktion von **32** mit N<sub>2</sub>O statt. Auch nach zwei Wochen Reaktionszeit bei 80 °C konnte mithilfe NMR-spektroskopischer Methoden keine Reaktion oder Insertion von Sauerstoffatomen in die Silizium-Bor-Bindung detektiert werden. Möglicherweise ist auch in dieser Reaktion die Insertion des Sauerstoffatoms in die Si-B-Bindung sterisch gehindert. Auch nach Verlängerung der Reaktionszeit und Erhöhung der Temperatur konnte keine Veränderung der Reaktivität beobachtet werden. In Folge dessen, wurden die Oxygenierungsreaktionen nicht weiter untersucht und der Fokus auf das Hydrolyse- und Kondensationsverhalten von **32** gelegt.

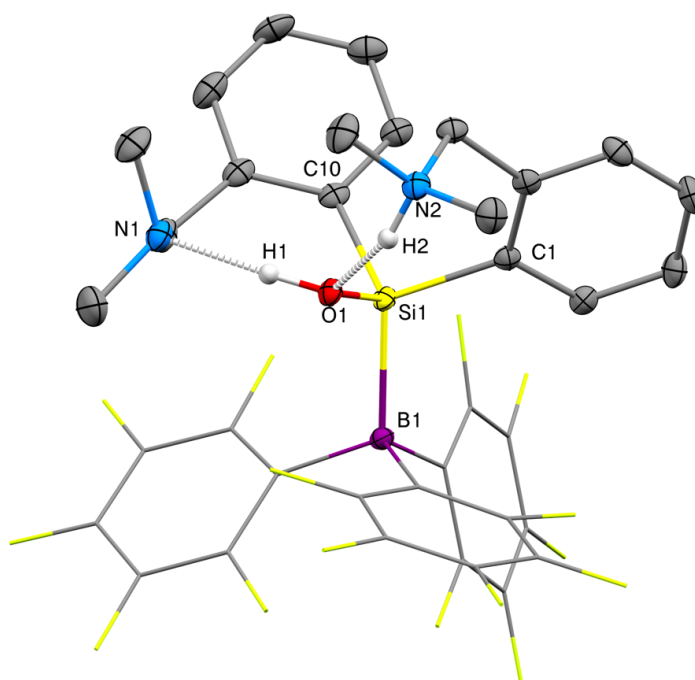
Eine Lösung von Silaboran **32** in Toluol wurde dafür mit einem Äquivalent H<sub>2</sub>O versetzt und für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Ablauf der Reaktionszeit zeigte sich mittels NMR-spektroskopischer Methoden der quantitative Verbrauch von **32** sowie die quantitative Bildung des neuen Produktes **33a**. Mithilfe derselben Reaktionsroute gelang zudem die Darstellung der entsprechenden Isotopomere **33b**, **33c** sowie **33d**.





**Schema III.23:** Hydrolyse von **32** mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  unter Bildung von **33a** bzw. der Isotopomere **33b**, **33c** und **33d**.

Die Verbindung **33a** weist sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine hohe Stabilität auf und kann für lange Zeit an Luft gehandhabt und gelagert werden. Durch langsames Verdampfen einer gesättigten Toluol- oder Benzol-Lösung werden farblose Einkristalle der Verbindung erhalten, die für die Aufnahme einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



**Abbildung III.12:** Struktur von **33a** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 und H2 wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Alle Pentafluorphenylgruppen sind als Drahtmodell vereinfacht dargestellt.

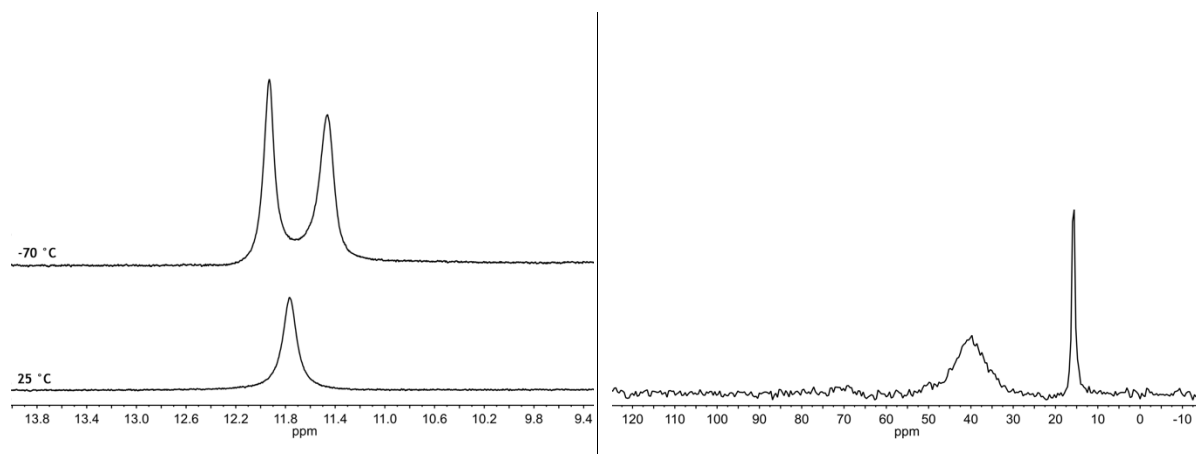
**Tabelle III.3:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **33a** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-B1	2.107(2)	B1-Si1-O1	107.77(8)
Si1-O1	1.6756(14)	B1-Si1-C1	112.11(9)
Si1-C1	1.909(2)	B1-Si1-C10	125.77(9)
Si1-C10	1.923(2)	C1-Si1-C10	102.94(9)
O1-H1	0.92(4)	C10-Si1-O1	103.04(8)
N2-H2	0.94(3)	O1-Si1-C1	102.69(8)
N1...H1	1.72(3)	Si1-O1-H1	114(2)
O1...H2	1.77(3)	O1-H1...N1	169(3)
N1...O1	2.639(2)	N2-H2...O1	150(3)
N2...O1	2.621(2)	H1-O1...H2	112(2)

Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse von **33a** konnte gezeigt werden, dass ein Molekül H<sub>2</sub>O mit **32** zu einem durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Silanol reagiert. Die Verbindung **33a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*. In der Elementarzelle befinden sich vier Moleküle (*Z* = 4) und die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des ungewöhnlichen Silanols. Die verzerrt tetraedrische Koordination des Siliziumzentrums bleibt auch nach der Oxidation durch H<sub>2</sub>O erhalten, was gut aus den benachbarten Bindungswinkeln in Tabelle III.3 hervorgeht. Die stärkste Abweichung vom idealen Winkel des Tetraeders (109.5°) zeigt in diesem Beispiel B1–Si1–C10 mit 125.77(9)°, was sich durch die dirigierende H-Brückenbindung des Amin-Restes zu dem Silanol-Proton erklären lässt. Verglichen mit Verbindung **32** ist die Si1–B1-Bindung in **33a** geringfügig auf 2.107(2) Å verkürzt. Die neu geknüpfte Silizium-Sauerstoff-Bindung (Si1–O1) weist eine Länge von 1.6756(14) Å auf. Dieser Wert lässt sich am unteren Ende literaturbekannter Silizium-Sauerstoff-Einfachbindungen einsortieren, wodurch eine Klassifizierung als Silanol naheliegend ist.<sup>[33a]</sup> Aus dem Strukturmodell der Festkörperanalyse geht zudem hervor, dass die Silanolgruppe intramolekular durch eine Amin- bzw. eine Ammoniumeinheit stabilisiert wird. Der O1–H1-Abstand beträgt 0.92(4) Å und ist im Bereich zahlreicher bekannter Silanol Bindungslängen.<sup>[32]</sup> Das zweite Proton wird von einem der beiden Amin-Arme gebunden, wodurch ein Ammoniumrest mit einer positiven Partialladung entsteht. Der N2–H2-Abstand beträgt eine für analoge Reste vergleichbare Distanz von 0.94(3) Å.<sup>[52b, 190]</sup> Es finden sich somit zwei verschiedene Arten von Wasserstoffbrückenbindungen in diesem System, eine N1...H1–O1 und eine O1...H2–N2 Wechselwirkung. Zwar zeigen die Abstände N1...O1 (2.639(2) Å) und N2...O1 (2.621(2) Å) fast annähernd gleiche Werte, werden allerdings die Kontakte N1–H1 (1.72(3) Å) und O1–H2 (1.77(3) Å) miteinander verglichen, zeigt sich, dass im Festkörper zwei lokalisierte Wasserstoffbrückenbindungen bestehen. Die gemessenen Werte stimmen gut mit den intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des Siloxandiols **9a** überein.<sup>[35h]</sup> Die Wasserstoffbrückenbindung O1–H1...N1 (169(2)°) weist einen deutlich flacheren Bindungswinkel als

O1...H2–N2 (150(3)°) auf, was vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen ist. Anders als es in dem strukturell vergleichbaren H<sub>2</sub>O-Addukt [Ar<sup>N</sup><sub>3</sub>Sn(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>Br<sup>–</sup> (Ar<sup>N</sup> = PhCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) nachgewiesen wurde, zeigt der berechnete Bindungswinkel H1–O1...H2 (112(2)°) deutlich, dass in **33a** kein adduktgebundenes H<sub>2</sub>O-Molekül vorliegt.<sup>[191]</sup> Daher kann **33a** treffender als Modellverbindung für ein deprotoniertes H<sub>2</sub>O-Molekül an einem molekularen Siliziumorganyl betrachtet werden.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **33a** weist bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett für die beiden Wasserstoff-verbrückten Protonen bei  $\delta = 11.77$  ppm auf. Diese NMR-Verschiebung ist gut vergleichbar mit der des H<sub>2</sub>O-Adduktes von Ar<sup>N</sup><sub>3</sub>B (Ar<sup>N</sup> = PhCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).<sup>[192]</sup> Die beobachtete Signalform ist ein Hinweis darauf, dass beide Wasserstoff-verbrückten Protonen in Lösung bei Raumtemperatur einem schnellen Austauschprozess unterworfen sind. Kühlt man die Messlösung auf -70 °C und wiederholt die NMR-spektroskopische Untersuchung, lässt sich der Koaleszenzpunkt der beiden Protonresonanzen unterschreiten. Wie in Abbildung III.13 zu erkennen ist, resultiert dies in der Sichtbarkeit der Signale zweier chemisch inäquivalenter Protonen, die bei  $\delta = 11.93$  und 11.47 ppm unabhängige Signale aufweisen. Anders als am Beispiel des Ar<sup>N</sup><sub>3</sub>B (Ar<sup>N</sup> = PhCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ist ein nur ein schneller intramolekularer Austausch der Wasserstoffatome denkbar.<sup>[192]</sup> Wie am Beispiel der Bernsteinsäure (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>) von LIMBACH gesehen, liegen beide Wasserstoff-verbrückten Protonen wahrscheinlich in einem Doppel-Minimum-Potential vor.<sup>[193]</sup> Anhand der DFT-berechneten NMR-Verschiebungen lässt sich zusätzlich postulieren, dass das acidere Proton das Hydroxyl-gebundene ( $\delta = 14.24$  ppm) und das weniger acide das Ammoniumproton ( $\delta = 13.14$  ppm) ist.

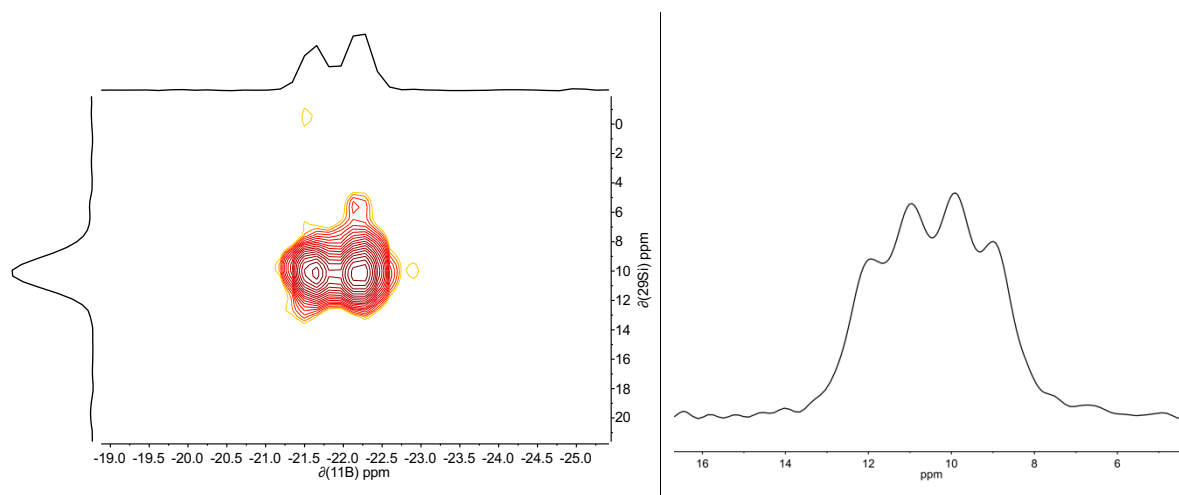


**Abbildung III.13:** Links: Ausschnitt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **33a** bei 25 °C (u.) und -70 °C (o.) in [D<sub>8</sub>]THF; Rechts: <sup>17</sup>O-NMR-Spektrum von **33b** bei 55 °C in [D<sub>8</sub>]THF.

Wird die Synthese unter Einsatz von D<sub>2</sub>O als Wasserquelle durchgeführt, finden sich anschließend keine entsprechenden Resonanzen für die Wasserstoff-verbrückten Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **33d**. Auch der Umsatz von **33a** in Gegenwart eines Überschusses D<sub>2</sub>O führt nach Erwärmen der Reaktionslösung auf 50 °C zu einem erfolgreichen H/D-Austausch.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **33a** liefert nur eine leicht verbreiterte Resonanz bei  $\delta = -21.9$  ppm, die dem Edukt gegenüber nur geringfügig hochfeldverschoben erscheint. Nutzt man isotonenmarkiertes H<sub>2</sub><sup>17</sup>O als Wasserquelle, lässt sich zusätzlich ein <sup>17</sup>O-NMR-Spektrum aufnehmen. Wie in Abbildung III.13 dargestellt ist, findet sich die <sup>17</sup>O-Resonanz als verbreitetes Singulett bei  $\delta = 41$  ppm, was die

eindeutige Klassifizierung als Silanol ermöglicht.<sup>[106]</sup> Der Peak bei  $\delta = 18$  ppm kann dem verwendeten Lösemittel [D<sub>8</sub>]THF zugeordnet werden. Analog zu **32** lässt die benachbarte Borspezies keine direkte Aufnahme der <sup>29</sup>Si-Resonanz von **33a** zu. In Konsequenz wurde erneut ein <sup>11</sup>B,<sup>29</sup>Si-HMQC- sowie ein <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum der Verbindung aufgenommen (s. Abbildung III.14). Das Signal in der <sup>11</sup>B-Domäne des <sup>11</sup>B,<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR-Spektrums erscheint doublettähnlich mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{B-Si} = 73$  Hz. Ähnliche Werte für Kopplungskonstanten wurden zuvor von TACKE *et al.* für penta-koordinierte Silylen-Borane gemessen.<sup>[164e, 164f]</sup>

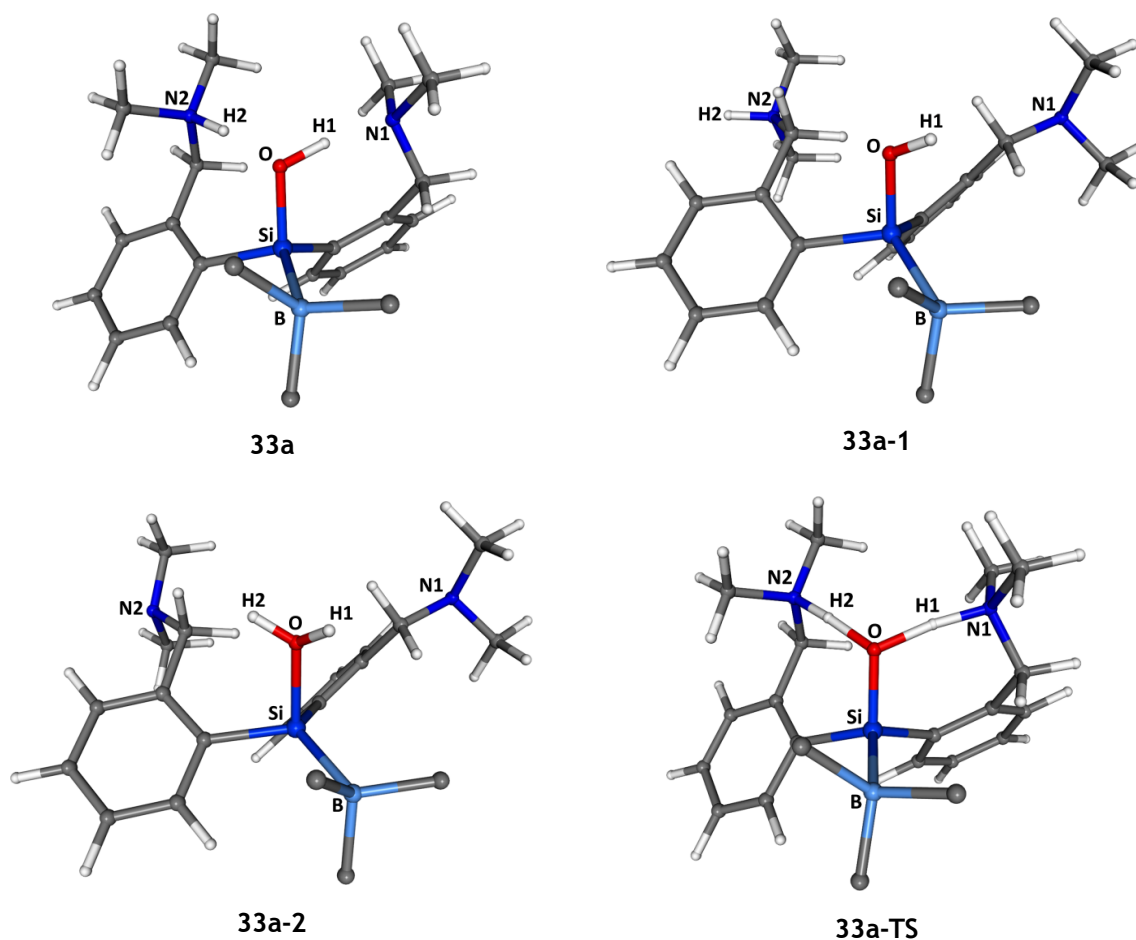


**Abbildung III.14:** Links: Ausschnitt aus dem <sup>11</sup>B,<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR-Spektrum von **33a** ( $^1J_{B-Si} = 73$  Hz);  
Rechts: Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum von **33a** ( $^1J_{B-Si} = 79$  Hz).

Die <sup>29</sup>Si-Resonanz erscheint im linken 2D-Spektrum der Abbildung III.14 bei  $\delta = -10.0$  ppm und ist dem Edukt gegenüber um  $\Delta\delta = 40$  ppm hochfeldverschoben. Das gemessene <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum von **33a** zeigt ein quartettähnliches Signal bei  $\delta = 10.4$  ppm, woraus sich eine Kopplungskonstante von  $^1J_{B-Si} = 79$  Hz ablesen lässt. Die erhaltene Signalform des Festkörper-NMR-Spektrums ergibt sich wie für **32** aus des <sup>29</sup>Si-Kerns mit den <sup>10</sup>B- und <sup>11</sup>B-Isotop ( $I = 3$  bzw.  $3/2$ ). Dies resultiert in einem Quartett im Verhältnis 1:1:1:1 (80.1 %), das im Zentrum durch ein verbreitertes Heptett (19.9 %) intensiviert wird. In der Summe entsteht der optische Eindruck eines Quartetts im Verhältnis 1:2:2:1. Die <sup>19</sup>F-NMR-Resonanzen von **33a** sind gegenüber **32** leicht hochfeldverschoben und erscheinen bei  $\delta = -127.7, -166.8, -170.1$  ppm. Einen weiteren Beweis für die chemische Umsetzung des ganzen Wassermoleküls in die Verbindung lieferte die Analyse mithilfe eines LIFDI-TOF-Massenspektrometers nach der Umsetzung mit H<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Die berechnete Masse/Ladung des protonierten, <sup>18</sup>O-markierten Silanols **33c** [M+H]<sup>+</sup> beträgt  $m/z = 829.179$  und wurde mit  $m/z = 828.983$  und korrektem Isotopenverhältnis detektiert. Zusätzlich konnte mithilfe einer Elementaranalyse die exakte atomare Zusammensetzung im Festkörper bestätigt werden.

Um die Bindungssituation des Silanols **33a** noch besser verstehen zu können, wurden zusätzlich quantenchemische Berechnungen seiner elektronischen Struktur und die der Konformere **33a-1** und **33a-2** angestellt und anschließend gegenübergestellt. Die erzeugten Strukturen **33a-1** und **33a-2** sind dadurch charakterisiert, dass ihre Amin- bzw. Ammoniumgruppen nach außen gedreht wurden, weswegen keine Wechselwirkung mit der zentralen Silanolgruppe besteht (s. Abbildung III.15). Somit unterscheidet sich **33a-1** nur durch die Abwesenheit der intramolekularen

Wasserstoffbrückenbindungen von der Ausgangsverbindung **33a**. In der Verbindung **33a-2** wurde das Ammoniumproton an die OH-Gruppe addiert, sodass hier formal ein protoniertes Silanol oder ein H<sub>2</sub>O-Addukt vorliegt. Das vierte Strukturmodell zeigt einen berechneten Übergangszustand **33a-TS**, der der symmetrischen Anordnung eines doppelt Wasserstoff-verbrückten H<sub>2</sub>O-Moleküls an einem Siloxyanion entspricht.



**Abbildung III.15:** Berechnete Molekülstruktur von **33a**, der Konformere **33a-1**, **33a-2** und dem Übergangszustand der Protonenaustauschreaktion **33a-TS** (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP/COSMO THF); Die perfluorierten Phenylringe des B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Restes wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

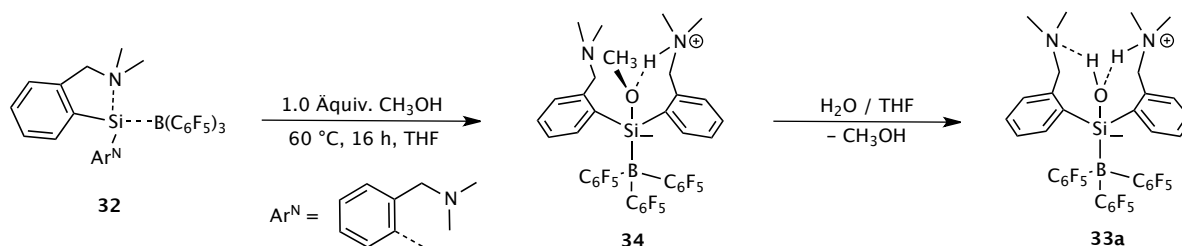
Die berechneten Ladungsverteilungen (NPA), der Wiberg-Bindungsindizes (WBI) sowie der Strukturparameter der vier Konformere verdeutlichen, dass insbesondere die Si–O-Bindungslängen, die Si–O-Wiberg-Indizes und die Ladung am Sauerstoffatom äußerst empfindliche Parameter zur exakten Bestimmung der Bindungssituation sind (s. Tabelle III.4). Daraus lässt sich ableiten, dass die Parameter der Struktur im Festkörper **33a** deutlich näher an denen der DFT-optimierten Struktur **33a-1** liegen als an der Hydrat-Adduktstruktur **33a-2**. Ergo lässt sich das Molekül näherungsweise als Wasserstoff-verbrücktes Silanol beschreiben. Ein genauer Vergleich von **33a-TS** mit der Modellverbindung **33a-2** besagt eindeutig, dass der Übergangszustand nur geringfügige Ähnlichkeiten mit einem protonierten Silanol sowie mit einem H<sub>2</sub>O-Addukt hat. Für ein protoniertes Silanol ist die Partialladung am Sauerstoffatom zu hoch. Die Si–O-Bindungslänge von **33a-TS** beträgt 1.661 Å und ist trotz ihrer hohen Übereinstimmung mit der von **33a** signifikant zu kurz für ein

H<sub>2</sub>O-Addukt.<sup>[41, 49b, 109, 191-192, 194]</sup> Darüber hinaus sind die O–H-Bindungsabstände von **33a-TS** deutlich gegenüber typischen O–H-Distanzen verlängert ( $\Delta l = \sim 0.3 \text{ \AA}$ ) und liegen damit jenseits der zu erwarteten Bindungsabstände externer O–H-Wasserstoffbrückenbindungsdonoren.<sup>[32, 36g]</sup> Die computerbasierenden Berechnungen des konzertierten Doppel-Protontransferprozesses des Modells **33a-TS** (s. Abbildung III.15) stellen darüber hinaus ein mögliches Modell für die bestehende intramolekulare Dynamik dar, da die ermittelte, geringe Energiebarriere von  $E = \sim 8 \text{ kJ/mol}$  einen solchen Austausch ermöglicht.

**Tabelle III.4:** Berechnete NPA-Ladungen (q), Wiberg-Bindungsindizes (WBI) und Bindungsabstände (r [Å]) für ausgewählte Atome/Bindungen der Strukturen **33a**, **33a-1**, **33a-2** und **33a-TS** (PBE0/def2-TZVP/THF//PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP/THF).

	<b>33a</b>	<b>33a-1</b>	<b>33a-2</b>	<b>33a-TS</b>
q(Si)	+1.84	+1.80	+1.82	+1.85
q(O)	−1.18	−1.13	−0.93	−1.24
q(H1)	+0.51	+0.50	+0.55	+0.48
q(H2)	+0.49	+0.44	+0.55	+0.49
q(N1)	−0.43	−0.42	−0.41	−0.38
q(N2)	−0.36	−0.31	−0.41	−0.38
WBI(Si–O1)	0.52	0.57	0.34	0.57
WBI(O–H1)	0.56	0.72	0.64	0.29
WBI(O–H2)	0.14	–	0.67	0.26
WBI(N1–H1)	0.15	–	–	0.44
WBI(N2–H2)	0.59	0.76	–	0.47
r(Si–O)	1.685	1.683	1.859	1.661
r(O–H1)	1.030	0.959	0.978	1.286
r(O–H2)	1.498	–	0.966	1.309
r(N1–H1)	1.570	–	–	1.194
r(N2–H2)	1.077	1.020	–	1.167

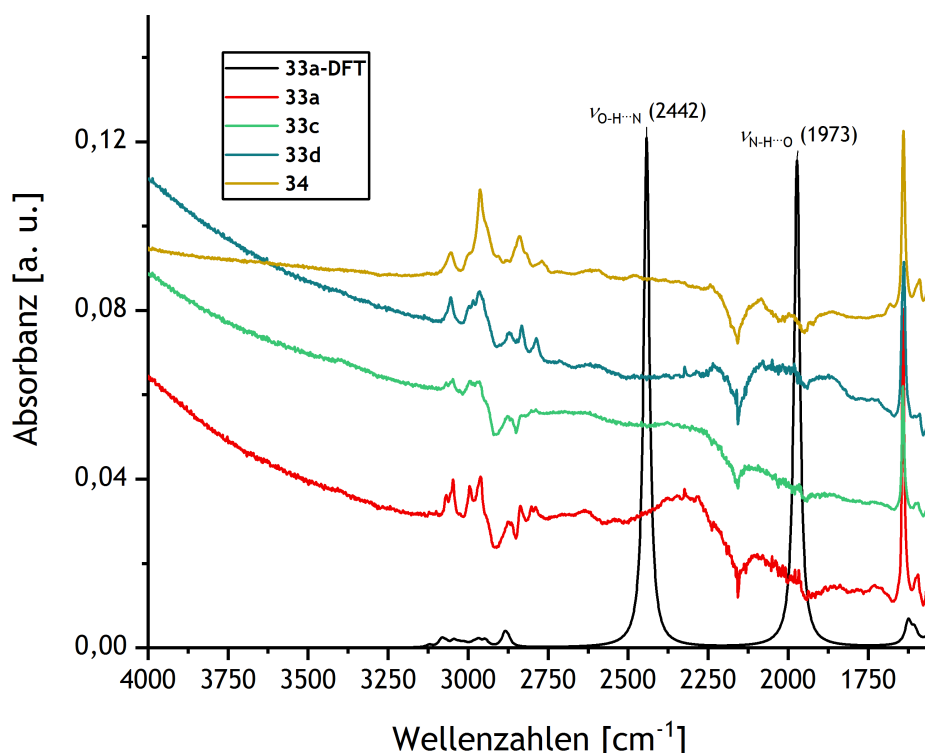
Wird **32** in wasserfreiem THF mit einem Äquivalent wasserfreiem Methanol umgesetzt, so ist das entsprechende Methoxyderivat **34** zugänglich. Es stellte sich heraus, dass die Synthese nur quantitativ in einem hydrophoben Reaktionsgefäß aus Perfluoralkoxy-Polymeren (PFA) durchführbar ist, da in Anwesenheit geringster Mengen von H<sub>2</sub>O der Reaktionspfad zu Verbindung **33a** verläuft. Aufgrund der Ausbildung zweier starker, intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen ist **33a** gegenüber **34** thermodynamisch begünstigt und wird folglich bevorzugt gebildet (s. Schema III.24).



**Schema III.24:** Darstellung von **34** und Substitutionsreaktion in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$ .

Aufgrund der starken hydrophilen Eigenschaft gelang es nicht, messbare Einkristalle von **34** zu züchten und zu analysieren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ähnlich zu **33a** eine tieffeldverschobene Resonanz bei  $\delta = 10.92$  ppm für ein Ammoniumproton und die Vermessung einer Probe bei  $-70^\circ\text{C}$  liefert erwartungsgemäß keine Aufspaltung dieses Signals. Das Signal der Methoxygruppe erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in dem für Methoxysilane charakteristischen Bereich um  $\delta = 3.24$  ppm.<sup>[195]</sup> Gegenüber **33a** erscheint das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **34** leicht hochfeldverschoben bei  $\delta = -22.3$  ppm und die Resonanzen der  $^{19}\text{F}$ -Kerne zeigen keine signifikante Verschiebung im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung. Mithilfe eines  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektrums war es möglich, die  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebung bei  $\delta = 12.0$  ppm zu ermitteln. Dieser Wert ist gegenüber dem Wasser-Addukt **33a** um nur  $\Delta\delta = 2.0$  ppm tieffeldverschoben. Die Kopplungskonstante der Si-B-Kopplung von **34** beträgt dabei  $^1J_{\text{B-Si}} = 74$  Hz und entspricht somit der von **33a**. Ein zusätzlicher Beweis des Methoxyderivates **34** liefert die massenspektrometrische Analyse mithilfe von HR-ESI-MS-Spektrometrie. Der theoretische Wert der deprotonierten Verbindung beläuft sich auf  $[\text{M-H}]^+$   $m/z = 839.1747$ . Das experimentelle Spektrum liefert einen Basispeak für  $m/z = 839.1748$  und stimmt somit sehr genau mit dem theoretischen Wert überein.

Zur weiteren Charakterisierung und zum besseren Verständnis der Silylen-Boran-Addukte **33a** und **34** wurden die Festkörper-ATR-IR-Spektren der beiden Verbindungen und der Isotopologen **33c** ( $^{18}\text{OH}$ ) und **33d** ( $\text{OD}$ ) aufgenommen (s. Abbildung III.16). Der klassische Absorptionsbereich für Si-O-H-Streckschwingungen befindet sich zwischen  $\tilde{\nu} = 4000$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$ , abhängig vom Substitutionsmuster des Moleküls.<sup>[33a]</sup> Um ein genaueres Gesamtbild der Verbindung zu erhalten, wurde zusätzlich das berechnete IR-Spektrum der DFT-optimierten Struktur von **33a-DFT** in der Gasphase gegenübergestellt.



**Abbildung III.16:** Vergleich der skalierten ATR-IR-Spektren von **33a**, **33c**, **33d** und **34** mit dem IR-Spektrum der DFT-optimierten Struktur **33a-DFT** (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP).

Wie in Abbildung III.16 erkennbar ist, zeigt das IR-Spektrum der berechneten Gasphasenstruktur zwei intensive Absorptionsmaxima bei  $\tilde{\nu} = 2442$  und  $1973 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Energien entsprechen den Wasserstoff-verbrückten O–H- bzw. N–H-Valenzschwingungen der Verbindung **33a-DFT**. Vergleicht man nun das experimentell erhaltene IR-Spektrum mit dem berechneten Spektrum, findet man nur eine schwach intensive und stark verbreiterte Erhebung bei  $\tilde{\nu} = 2324 \text{ cm}^{-1}$ . Wird nun das IR-Spektrum des deuterierten Isotopomers **33d** gegenübergestellt, findet sich die entsprechende Streckschwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 1879 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Energien verschoben ( $\Delta\tilde{\nu} = 346 \text{ cm}^{-1}$ ). Das  $^{18}\text{O}$ -markierte Isotopomer **33c** zeigt entgegen der Erwartungen keinen signifikanten Isotopeneffekt für die O–H-Streckschwingung, was in annähernd gleichen Bandenlagen im IR-Spektren resultiert. Entgegen des DFT-berechneten IR-Spektrums, finden sich keine definierten Valenzschwingungen für die beiden intramolekular Wasserstoff-verbrückten Protonen. Die starke Verbreiterung der Banden lässt sich schätzungsweise auf die Existenz eines Schwingungs-Kontinuums zurückführen. Letzteres kann einerseits durch einzelne Resonanzübergänge oder durch die Anwesenheit von Fermi-Resonanzen (Überlappung mehrerer Schwingungsübergänge) erzeugt werden.<sup>[196]</sup> Ähnliche Beobachtungen wurden bereits zuvor an strukturell verwandten Systemen mit starken intramolekular verbrückten O–H-Gruppen gemacht, die ihre Absorptionsmaxima als verbreiterte Banden im längerwelligen Spektralbereich  $\tilde{\nu} = 2800\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$  aufzeigen.<sup>[197]</sup> Da dieser quantenmechanische Effekt nicht von den DFT-optimierten Strukturen berücksichtigt wird, finden sich im IR-Spektrum für **33a-DFT** isolierten Schwingungsbanden der O–H- und N–H-Streckschwingungen. Erhöht man wie im Fall der deuterierten Verbindung **33d** die reduzierte Masse der Schwingung, ist der resultierende Betrag der O–D-Streckschwingung kleiner. Die starke Verbreiterung und geringe Intensität sind ein zusätzliches



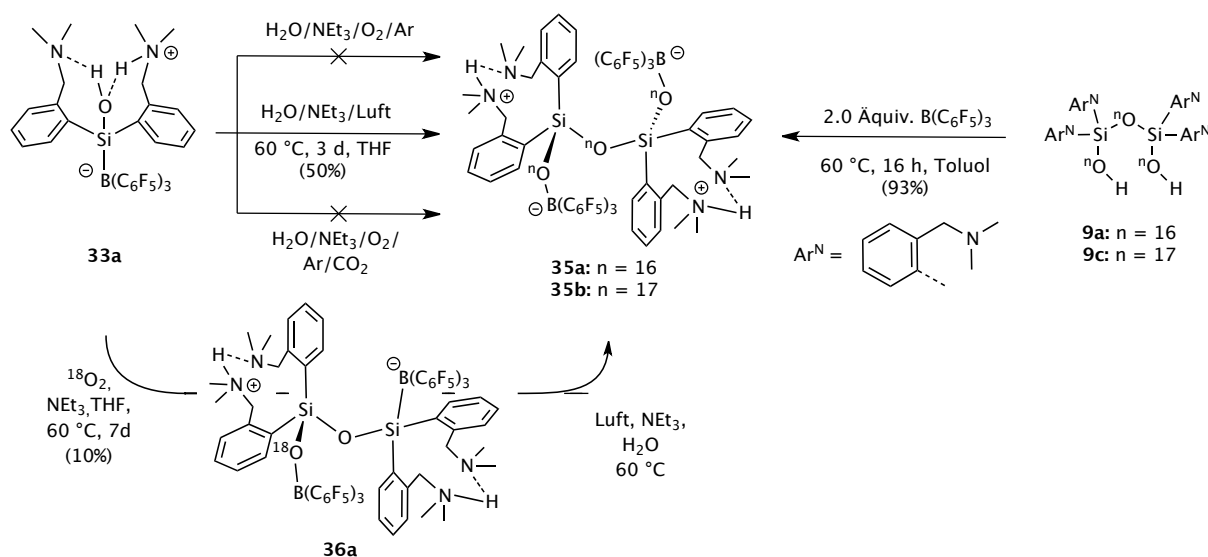
Maß für die Wasserstoffbrückenbindungsstärke. Je stärker diese ist, desto geringer ist die Intensität ihrer IR-Streckschwingung und desto markanter wird ihre Verbreiterung.<sup>[198]</sup> In diesem Beispiel lässt sich daraus ableiten, dass es sich um zwei sehr starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen handelt. Alle übrigen DFT-berechneten Schwingungen stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten überein.

Ähnlich zu dem Valenzschwingungsbanden der Isotopomere von **33a** (**33c**, **33d**) zeigt sich im IR-Spektrum der methoxysubstituierten Verbindung **34** nur eine stark verbreiterte Bande der N–H-Streckschwingung im Bereich  $\tilde{\nu} = 2660\text{--}2550\text{ cm}^{-1}$ . Die starke Verschiebung der Schwingungsenergie in den längerwelligen Bereich ist ein Hinweis auf die Existenz einer N–H...O-Wasserstoffbrückenbindung. Zusätzlich kann eine intensive Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 1048\text{ cm}^{-1}$  als O–Me-Streckschwingung identifiziert werden. Die Existenz einer Methoxyschwingungsbande ist ein eindeutiger Hinweis auf die Existenz von nur einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung gegenüber **33a**. Werden dieselben Verbindungen in einem Folgeschritt in THF gelöst (0.01 M) und erneut IR-spektroskopiert, zeigen sich keine signifikanten Veränderungen der Bandenlagen und Intensitäten der charakteristischen Streckschwingungen.

### 3.3.3 Reaktivität von 33a gegenüber Oxygenierung und Base

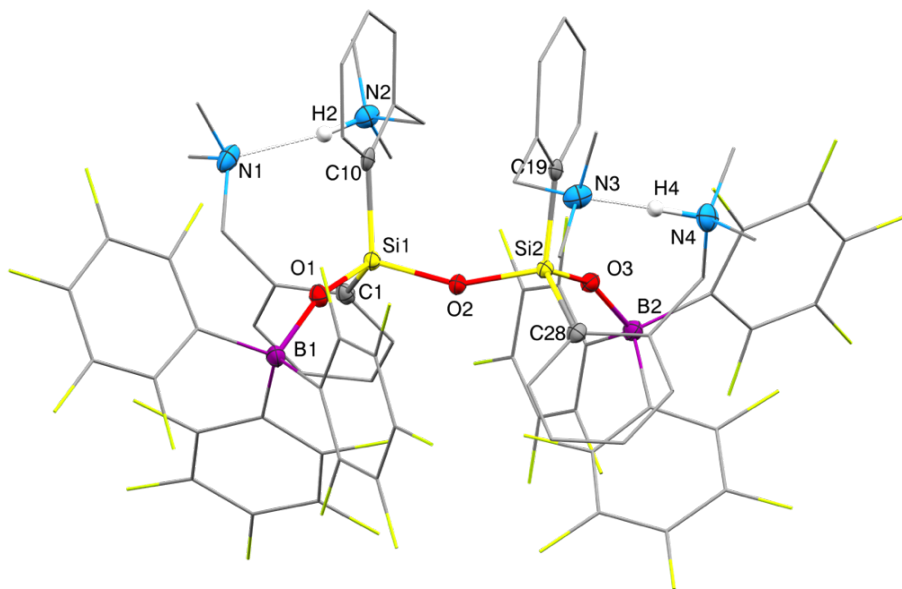
Wird das Silanol **33a** für eine Woche in Gegenwart eines Überschusses  $\text{H}_2\text{O}$  und einer nicht-nukleophilen Base wie  $\text{NEt}_3$  in Toluol bei  $60^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht, kann die Bildung des Kondensationsproduktes **35a** in sehr geringer Ausbeute anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen der Reaktionslösung beobachtet werden. Wiederholt man die Reaktion nach Zugabe einer Atmosphäre Luft, lässt sich nach drei Tagen die Umsetzung von **33a** zu dem kondensierten Produkt **35a** in höherer Ausbeute beobachten (s. Schema III.25). Daneben kann im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung die Bildung von elementarem Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) anhand eines charakteristischen Singulets bei  $\delta = 4.55$  ppm nachgewiesen werden. Demzufolge wird die Reaktion durch die Anwesenheit von Luft beschleunigt. Interessanterweise führt die Vergleichsreaktion mit reinem Sauerstoff in Anwesenheit von Base nicht zu dem Kondensationsprodukt **35a**, sondern in geringen Mengen zu dem oxygenierten Kondensationsprodukt **36a**. Anhand von  $^{18}\text{O}$ -Markierungsexperimenten konnte die Bildung des einfach oxygenierten Isotopologs von **36a** mittels ESI-MS-Spektrometrie identifiziert werden. Wird **36a** nun wieder an Luft exponiert, lässt sich darauffolgend die Bildung von **35a** nicht mehr beobachten. Diese Erkenntnis spricht gegen die Annahme eines zweistufigen Oxygenierungsprozessen durch verschiedene Luftanteile. Wird der Gasraum des Reaktionsgefäßes mit einem Gemisch aus Sauerstoff (20 %) und Argon (80 %) gefüllt zeigt sich auch nach mehreren Tage Reaktionszeit keinerlei Umsetzung. Die gleiche Reaktionsträgheit lässt sich sowohl in einer reinen  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre, als auch für ein Gasgemisch aus Argon, Sauerstoff und  $\text{CO}_2$  beobachten.

Gibt man in einer parallelen Reaktion zwei Äquivalente der Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran zu dem Siloxandiol **9a**, erhält man dieselbe Verbindung **35a** nach kürzerer Zeit in fast quantitativer Ausbeute (s. Schema III.25). Setzt man das  $^{17}\text{O}$ -markierte Siloxandiol **9c** in derselben Weise mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  um, erhält man nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung das vollständig  $^{17}\text{O}$ -markierte Borosiloxan **35b**.



**Schema III.25:** Oxygenierungs- und Kondensationsreaktion von **33a** zu **35a** und unabhängige Darstellung von **35a** ausgehend von **9a**. Bildung der monooxygenierten Verbindung **36a** in Gegenwart von reinem Sauerstoff.

Mithilfe fraktionierter Kristallisation aus einer gesättigten DME-Lösung gelang die Isolierung von Einkristallen der Verbindung **35a**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung verhält sich inert gegenüber Luft und Feuchtigkeit und lässt sich bedenkenlos ohne Schutzgas handhaben. Anhand der Röntgenstrukturanalyse konnte die Bildung des Kondensationsproduktes **35a** bestätigt werden, das strukturell einem Siloxandiolat stabilisiert durch die starke Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$  entspricht. Zusätzlich befinden sich zwei Wasserstoff-verbrückte Ammoniumprotonen in der äußeren Sphäre der Liganden, wodurch das gesamte Molekül zwitterionischen Charakter erhält. Die Verbindung **35a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Moleküle des Borosiloxans ( $Z = 4$ ) mit zusätzlich sechs Lösungsmittelmolekülen DME. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **35a** und 1.5 DME-Molekülen. Die übrige Restelektronendichte von 35 konnte zwei fehlgeordneten  $H_2O$ -Molekülen zugeordnet werden. Die beiden Wasserstoff-verbrückten Ammoniumprotonen wurden auf der Differenz-Fourierkarte gefunden und frei verfeinert. Entsprechend der Festkörperanalysen sind die Wasserstoffatome an jeweils einem der beiden Stickstoffatome lokalisiert und weisen Bindungsabstände von 0.89(3) Å (N2–H2) bzw. 1.07(4) Å (N4–H4) auf. Darüber hinaus werden beide Wasserstoffatome durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den gegenüberliegenden Amin-Funktionalitäten stabilisiert. Die Kontaktdistanzen betragen hier 1.87(3) Å (N1...H2) bzw. 1.68(4) Å (N3...H4), was oberhalb des Bereiches zahlreicher intramolekular N–H...N-verbrückter Komponenten liegt. Dementsprechend befinden sich die Gesamtlängen der Wasserstoffbrückenbindungen mit 2.754(3) Å (N1...N2) und 2.745(3) Å (N3...N4) am oberen Rand zahlreicher Literaturbeispiele.<sup>[198-199]</sup>



**Abbildung III.17:** Struktur von **35a** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle DME-Lösungsmittelmoleküle sowie alle Wasserstoffatome bis auf H2 und H4 wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Alle Pentafluorphenylgruppen und Arylliganden sind als Drahtmodell vereinfacht dargestellt.

**Tabelle III.5:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **35a** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-O1	1.5936(15)	O1-Si1-O2	114.20(8)
Si1-O2	1.6386(16)	Si1-O2-Si2	154.5(1)
Si1-C1	1.889(2)	O2-Si2-O3	113.73(8)
Si1-C10	1.892(2)	Si2-O3-B2	150.5(1)
Si2-O2	1.6352(16)	Si1-O1-B1	152.5(1)
Si2-O3	1.6022(15)	N2-H2-N1	172(3)
Si2-C19	1.883(2)	N4-H4-N3	173(3)
Si2-C28	1.888(2)	O1-Si1-C10	105.21(9)
B1-O1	1.472(3)	C1-Si1-C10	117.4(1)
B2-O3	1.476(3)	C1-Si1-O1	109.09(9)
N2-H2	0.89(3)	C1-Si1-O2	104.57(9)
N4-H4	1.07(4)	C10-Si1-O2	106.68(9)
N1...N2	2.754(3)	C19-Si2-O2	107.08(9)
N3...N4	2.745(3)	C28-Si2-O2	105.39(9)
N1...H2	1.87(3)	C28-Si2-O3	110.43(9)
N3...H4	1.68(4)	C19-Si2-O3	106.06(9)
		C19-Si2-C28	114.30(9)

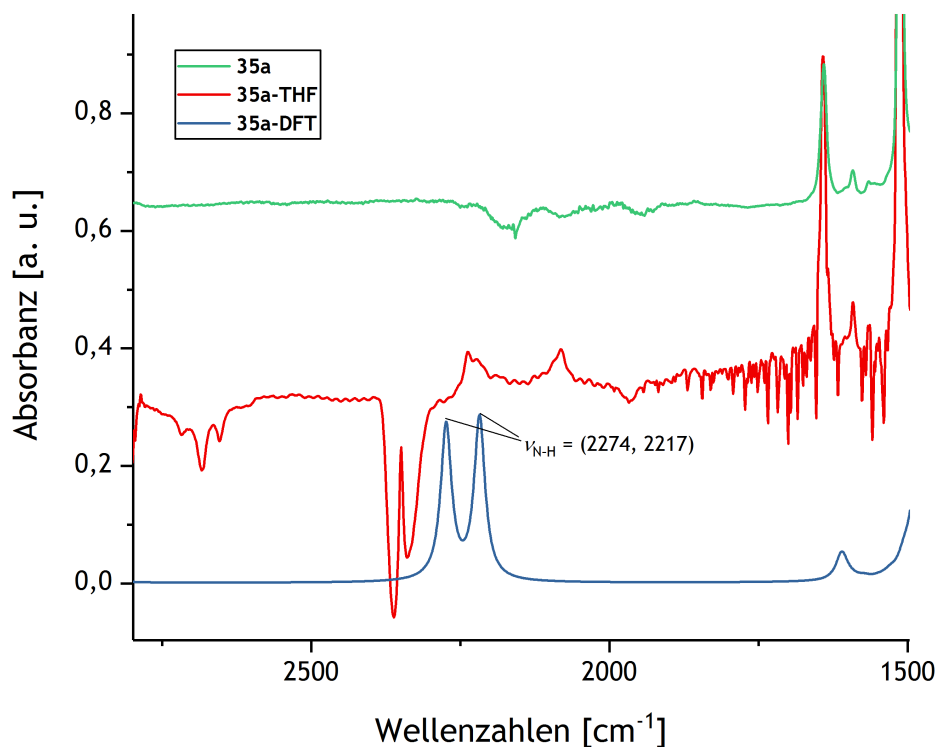
Wie bereits erwähnt wurde, weist die Struktur von **35a** Ähnlichkeit mit der des Siloxandiols **9a** ( $\text{Ar}^{\text{N}_2}\text{Si}(\text{OH})\text{O}(\text{OH})\text{SiAr}^{\text{N}_2}$ ) auf (s. Schema III.25). Tabelle III.5 ist zu entnehmen, dass sich beide Siliziumatome in verzerrt tetraedrischer Umgebung befinden. Weiter ist das Rückgrat von **35a** durch eine siebengliedrige B–O–Si–O–Si–O–B-Kette gekennzeichnet, die einen Torsionswinkel von  $141.23(9)^\circ$  aufweist (O1–Si1...Si2–O3). Mit  $1.472(3)$  Å (O1–B1) bzw.  $1.476(2)$  Å (O3–B2) sind die beiden Bor-Sauerstoff-Bindungen nahezu identisch. Verglichen mit den B–O-Bindungslängen in dem Silaformamid-Boran ( $\text{LSi}(\text{H})=\text{O}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ; L = 2,6- $i$ -Pr $_2$ C $_6$ H $_3$ ) von DRIESS und Mitarbeitenden, sind die Abstände minimal verkürzt.<sup>[174b]</sup> Im Vergleich zu der durchschnittlichen kovalenten B–O-Bindung (ca.  $1.31$  Å) hingegen, sind die Abstände in **35a** signifikant länger, was vermutlich auf die Verteilung der Partialladung der Bindung zurückzuführen ist. Die größte Näherung befindet sich zu Bindungslängen koordinativer O–B-Bindungen, wie am Beispiel des  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Adduktes ( $1.597(2)$  Å) bzw. des Diboranhydroxydanions  $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\text{H}_3\text{O}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $1.529(6)$  Å,  $1.509(5)$  Å) zu beobachten ist.<sup>[200]</sup> Beide B–O–Si-Bindungswinkel sind ebenfalls fast identisch und weisen Werte von  $152.5(1)^\circ$  (B1–O1–Si1) und  $150.5(1)^\circ$  (B2–O3–Si2) auf. Ähnliche Parameter finden sich ebenso in

strukturell vergleichbaren Verbindungen.<sup>[201]</sup> Betrachtet man die vier vorhandenen Silizium-Sauerstoff-Bindungen von **35a**, zeigen sich mit 1.639(2) Å (Si1–O2), 1.635(2) Å (Si2–O2) ähnlich lange Bindungsabstände. Die übrigen zwei Bindungen weisen relativ dazu verkürzte Bindungslängen von 1.602(2) Å (Si2–O3) und 1.594(2) Å (Si1–O1) auf. Der Bindungswinkel des Rückgrats von **35a** besitzt einen Wert von 154.5(1)° (Si1–O2–Si3) und liegt damit im Bereich der meisten molekularen Siloxanole.<sup>[33a]</sup>

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **35a** zeigt bei Raumtemperatur ein charakteristisches Singulett für die beiden Ammoniumprotonen bei  $\delta = 12.56$  ppm. Verglichen mit der NMR-Verschiebung der Silanolprotonen des freien Siloxandiols **9a** wird das Signal um  $\Delta\delta = 3.32$  ppm ins Tieffeld verschoben. Die chemische Verschiebung und Form des Signals zeigen keine signifikante Veränderung nach Abkühlen der Probe auf -70 °C. Es ist naheliegend, dass beide Protonen relativ starr in den jeweiligen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind und keine Wechselwirkung mit externen Wasserstoffakzeptormolekülen erfolgt. Ein Beleg dafür ist, dass **35a** in Gegenwart von D<sub>2</sub>O in THF keine H/D-Austauschreaktion durchläuft. Damit unterscheidet sich die Verbindung maßgeblich vom den Vorläufern **33a** und **9a**. Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Verbindung weist ein scharfes Singulett bei  $\delta = -6.8$  ppm auf, was eine veränderte Koordinationsumgebung am Boratom vermuten lässt. Im Vergleich zum Silanolboran **33a** findet eine Tieffeldverschiebung des NMR-Signals um  $\Delta\delta = 15.1$  ppm statt. Die erhaltene chemische Verschiebung steht im Einklang mit den Werten anderer Boronate und Sauerstoff-gebundener Borane.<sup>[164h, 174b, 176-177]</sup> Das <sup>1</sup>H,<sup>29</sup>Si-HMBC zeigt eine Resonanz in der <sup>29</sup>Si-Domäne bei  $\delta = -58.9$  ppm für beide chemisch äquivalente Siliziumatome. Die gefundene chemische Verschiebung zeigt eine exzellente Übereinstimmung mit dem <sup>29</sup>Si-Verschiebung des Silaformamides {PhC(<sup>t</sup>BuN)<sub>2</sub>}Si{=O·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}O–Si(H){=O·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}{(N<sup>t</sup>Bu)(HN<sup>t</sup>Bu)CPh}, was auf die strukturelle Ähnlichkeit der Siliziumumgebung hinweist.<sup>[175]</sup> Für das Isotopomer **35b** konnte zusätzlich das <sup>17</sup>O{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Die beiden Sauerstoffatome der O–B-Bindung erzeugen ein verbreitertes Signal bei  $\delta = 40$  ppm, was gut mit der Silanol-NMR-Verschiebung des Siloxandiols **9a** übereinstimmt (s. Kapitel 2.3.7). Das zweite Signal, das dem verbrückten Sauerstoffatom des Rückgrats zuzuweisen ist, erscheint bei  $\delta = 64$  ppm und stimmt gut mit den Werten für Tetramesitylsiloxandiols **6f** überein (s. a. Kapitel 2.3.4).<sup>[106]</sup> Die Verbindung konnte zudem mittels hochauflöser ESI-MS-Spektrometrie nachgewiesen werden. Dabei wurde der Molekülionenpeak im Spektrum für [M–H]<sup>+</sup>  $m/z = 1665.3056$  identifiziert. Der experimentell ermittelte Wert zeigt sehr hohe Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Wert  $m/z = 1665.3078$ . Zu dem konnte die Reinheit von **35a** durch eine Elementaranalyse bestätigt werden.

Analog des Silanolborans **33a** finden sich im Festkörper-ATR-IR-Spektrum von **35a** keine klassischen Banden für die N–H-Streckschwingung ( $\tilde{\nu} = 3300\text{--}1800$  cm<sup>-1</sup>). Entsprechend des IR-Spektrums der durch klassische DFT-Methoden optimierten Struktur **35a-DFT**, wären für die beiden Ammoniumprotonen zwei intensive Streckschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 2274$  und  $2217$  cm<sup>-1</sup> zu erwarten (s. Abbildung III.18). Beide IR-Banden liegen im Absorptionsbereich für symmetrische, homokonjugierte [N–H–N]<sup>+</sup>-Kationen, der sich zwischen  $\tilde{\nu} = 2500\text{--}2200$  cm<sup>-1</sup> erstreckt.<sup>[196, 202]</sup> Trotz der Existenz zahlreicher Beispielverbindungen, die eine N–H-Streckschwingung in diesen Energien aufweisen, wurden andere strukturähnlichen Verbindungen beschrieben, deren Absorptionsbanden vergleichbar schwach und stark verbreitert erscheinen, wie im ATR-IR-Spektrum der Verbindung **35a** zu beobachten ist.<sup>[199a, 199c, 203]</sup> So kann als prominentestes Beispiele das protonierte

1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dimethoxynaphthalin („proton sponge“) und seine Derivate genannt werden, die ebenfalls eine homokunjugierte  $[\text{N-H-N}]^+$ -Einheit aufweisen. Im Festkörper-IR-Spektrum des protonierten Naphthalins befindet sich eine stark rotverschobene signifikante Streckschwingung bei  $\tilde{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$ , wohingegen im IR-Spektrums von **35a** in diesem Bereich keine charakteristische Bande gefunden werden konnte.<sup>[204]</sup> Im Unterschied zu den genannten Vergleichsbeispielen, weisen die  $[\text{N-H-N}]^+$ -Einheiten von **35a** in der Struktur im Festkörper eine asymmetrische Geometrie auf. Aufgrund dessen sind Abweichungen von den symmetrisch konjugierten Literaturbeispielen zu erwarten.

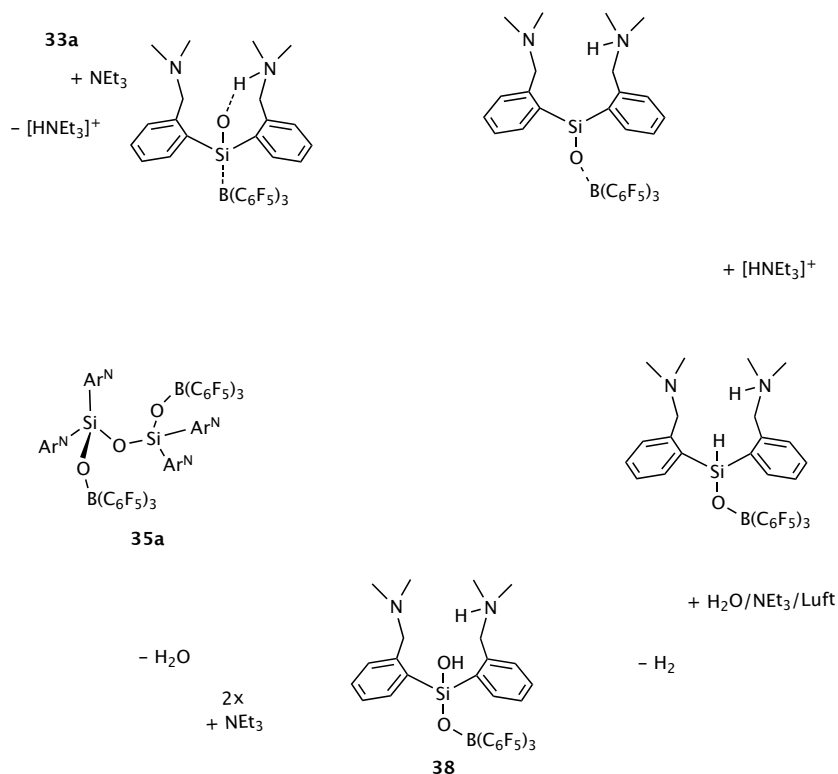


**Abbildung III.18:** Ausschnitt aus den IR-Spektren von **35a** (Festkörper, 0.01 M THF-Lösung) in Gegenüberstellung zu dem DFT-berechneten IR-Spektrum von **35a-DFT** (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP).

Ähnlich wie im IR-Spektrum der Vorläuferkomplexe **33a** und **33d** lassen sich die starken Verbreiterungen der Schwingungsbanden im IR-Spektrum von **35a** auf einzelne Schwingungsübergänge und Fermi-Resonanzen zurückführen. Weiter lässt sich annehmen, dass die asymmetrisch Wasserstoff-verbrückten Ammoniumprotonen in **35a** ein Doppelminimum-Potential aufweisen, das nicht durch unterschreiten des Koaleszenzpunktes mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnte. Zusätzliche IR-spektroskopische Analysen einer THF-Lösung (0.01 M) von **35a** zeigen zwei IR-aktive Resonanzen zwischen  $\tilde{\nu} = 2237$  und  $2080 \text{ cm}^{-1}$ , die den asymmetrischen bzw. symmetrischen N-H-Streckschwingung zugeordnet werden können. Die starke Verbreiterung und Verschiebung der Bandenlagen zu längeren Wellenzahlen, wurde zuvor für das vergleichbare  $[\text{N-H-N}]^+$ -Kation der 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin-Dichlormaleinsäure beobachtet.<sup>[205]</sup> Es ist äußerst unwahrscheinlich, dass eine signifikante Interaktion mit THF-Lösungsmittelmolekülen stattfindet, da die resultierende Wasserstoffbrückenbindung  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  energetisch weniger begünstigt als die bestehenden  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkung ist.<sup>[52b]</sup>

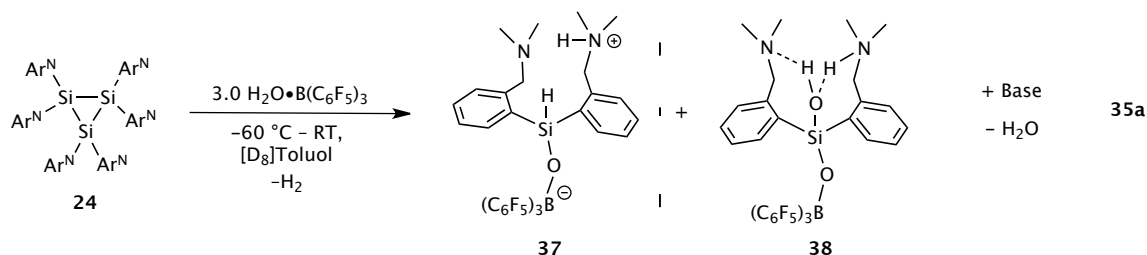
### 3.3.4 Mechanistische Betrachtung der Bildung von 35a

Obwohl die Entstehung von **35a** ausgehend von **33a** mechanistisch unbekannt ist, ist es höchst wahrscheinlich, dass die Reaktion über die Bildung des Schlüsselintermediates **38** verläuft. Dafür kommt im Allgemeinen nur ein Reaktionsweg in Betracht, bei dem die Deprotonierung des Silanols **33a** als primärer Schritt angenommen wird (s. Schema III.26). Das darauf gebildete Silanolanion wird durch die Migration des Borans unter Ausbildung der Sauerstoff-Bor-Bindung abgesättigt, wodurch gleichzeitig die stark polarisierte Si-O-Bindung stabilisiert wird. Anschließend erfolgt die Reprotonierung des instabilen Silylanions zu dem entsprechenden Silan. Nun kann entweder intramolekular, oder mithilfe eines externen H<sub>2</sub>O-Moleküls Diwasserstoff eliminiert werden, der mithilfe von <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte. Formal entspricht dies dem Prozess der Dehydrogenierung eines Wassermoleküls, die zuvor von DRIESS *et al.* an einem Silylen-Boran beobachtet wurde.<sup>[164h]</sup> Infolge dessen, kann nun ein vorhandenes OH-Nukleophil das gebildete Silyliumion absättigen, wodurch das Intermediat **38** entsteht. Es ist anzunehmen, dass bei dem Schritt der Wasserstofffreisetzung eine Komponente in der Luft einen katalytischen Einfluss hat. Dabei konnten die reaktiven Hauptkomponenten der Luft (O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>), in reiner Form als auch in Gemischen, als unbeteiligt ausgeschlossen werden. Der genaue Einfluss der Luftbestandteile bleibt im Rahmen der Dissertation unaufgeklärt und wird Gegenstand der Folgearbeiten dieses Forschungsgebietes werden. Im finalen Schritt erfolgt nun die basenkatalysierte Kondensation zweier Silanole **38** unter Ausbildung des Si-O-Si-Rückgrats von **35a**. Solche Kondensationsreaktionen unter Ausbildung einer Si-O-Si-Bindung gelten als Elementarreaktion der Siliziumchemie und wurde zuvor anhand zahlreicher Beispiele beschrieben.<sup>[17, 35b, 36f, 36h, 206]</sup>



Schema III.26: Vorgeschlagene Mechanismen der Bildung von **35a** ausgehend von **33a**.

Um einen anderen Blickwinkel auf die Reaktion von **33a** zu **35a** zu erhalten, wurde eine Vergleichsreaktion zwischen dem Cyclotrisilan **24** und der starken Brønstedt-Säure  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 durchgeführt (s. Schema III.27).



**Schema III.27:** Umsetzung von **24** mit stöchiometrischen Mengen  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zu den Verbindungen **37** und **38** und anschließende Kondensation zu **35a**.

Sofort nach Auflösen aller Reaktanden in Toluol ist eine geringe Gasentwicklung zu beobachten, das anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Messungen als elementarer Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) identifiziert werden kann ( $\delta = 4.50$  ppm). Nach Ablauf der Reaktion lassen sich im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur zwei Signale bei  $\delta = -4.2$  und  $-5.2$  ppm finden, die den beiden Strukturvorschlägen **37** bzw. **38** zugeordnet werden können. Für das Hydrid-Wasserstoffatom der Verbindung **37** lässt sich ein Signal bei  $\delta = 5.52$  ppm im Silan-Hydrid-Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Produktgemisches zuordnen. Das  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum des Gemisches zeigt mehrere Signalsätze, wobei den Verbindungen **37** und **38** jeweils zwei Signale in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne mit den chemischen Verschiebungen von  $\delta = -21.6$  und  $-43.6$  ppm zuzuordnen sind. Trotz mehrerer Anläufe war es unmöglich, die Verbindungen eindeutig über Massenspektrometrie zu identifizieren. Es gilt an dieser Stelle zu erwähnen, dass die Reaktion keinesfalls selektiv abläuft und eine Reihe weiterer Nebenprodukte, wie beispielsweise Silane oder Silanole aus der Reaktion von  $\text{H}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  mit dem Cyclotrisilan **24** entstanden sind. Beide Strukturen werden im o. g. Mechanismus der Bildung von **35a** ausgehend von **33a** als Intermediate vorgeschlagen. In der Tat führt die Zugabe von  $\text{NEt}_3$  als externe Base zur Kondensation zweier Moleküle **38** zu dem Dimer **35a**, das sich mittels Kristallisation von dem Gemisch abtrennen lässt. Die röntgenkristallographische Analyse bestätigt die Struktur von **35a** im Festkörper (s. a. Abbildung III.17). Insgesamt konnte mithilfe dieses Vergleichsexperiments gezeigt werden, dass mit den Verbindungen **37** und **38** zwei plausible Reaktionsintermediate bestehen, die in dem vorgeschlagenen Mechanismus zur Bildung von **35a** (s. Schema III.26) eine maßgebliche Rolle spielen könnten.



### 3.4 Fazit

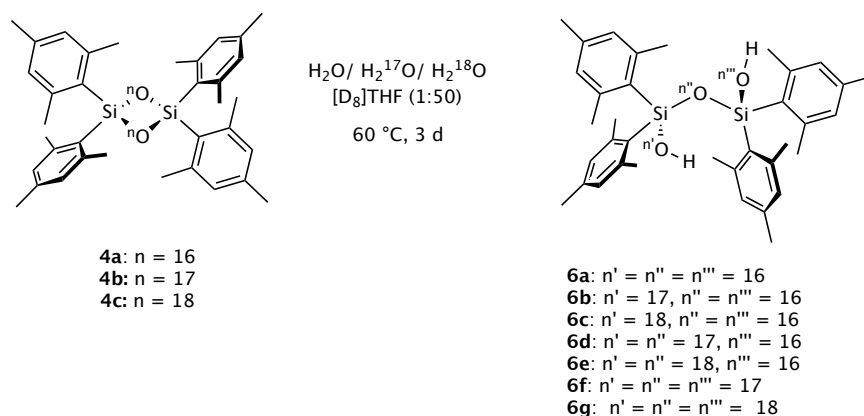
Der zweiten Abschnitt des Ergebnis- und Diskussionsteils umfasst die erfolgreiche Synthese eines monomeren Silylen-Lewispaars ausgehend des cyclischen Trisilans  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si})_3$  ( $\text{Ar}^{\text{N}} = 2\text{-}[(\text{dimethylamino})\text{methyl}]\text{phenyl}$ ). In der Vergangenheit wurden zahlreiche erfolglose Anläufe unternommen, ein Silylen-Lewis-Säureaddukt des Trisilans **24** zu separieren.<sup>[121, 136, 159, 166, 178b, 207]</sup> Die Isolierung einer einzelnen reaktiven Spezies gelang erst im Rahmen dieser Arbeit durch Zugabe der starken Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Auf diesem Weg konnte das handhabbare Silylen-Boran-Addukt **32** ( $\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) isoliert und charakterisiert werden. Obgleich die Verbindung keine signifikante Reaktivität gegenüber Sauerstoff und anderen Oxygenierungsmitteln besitzt, ist ihre Reaktivität gegenüber Wasser von besonderer Bedeutung. Entgegen vieler subvalenter Siliziumverbindungen führt die Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  nicht zur Zersetzung zu  $\text{SiO}_2$  oder zur Entstehung von Siloxanen. Stattdessen führt die Hydrolyse zur Bildung des intramolekular durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Silanols **33a** ( $\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{H}_2\text{OSi-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ), das bis dato in der molekularen Siliziumchemie strukturell einzigartig ist.<sup>[170c, 174, 189a, 208]</sup> Die analysierten NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen lassen die Anwesenheit eines Doppelminimum-Potentials der Wasserstoffverbrückten Protonen vermuten. Daraus geht hervor, dass die Verbindung **33a** als Modell für ein deprotoniertes  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül an einer molekularen Siliziumverbindung betrachtet werden kann. Die ausführlichen DFT-Berechnungen hingegen geben Grund zur Annahme, dass das Molekül einen deutlich stärkeren Silanol-Charakter als Wasser-Addukt-Charakter besitzt. In Gegenwart von Luft, Wasser und Base, konnte die erfolgreiche Darstellung des Borosiloxans **35a** erzielt werden. Dabei ist vor allem die Anwesenheit der Luft von großer Bedeutung, da die Reaktion sonst nicht abläuft. Damit ist diese Reaktion das erste dokumentierte Beispiel einer Boryl-Silyl-Ether-Bildung unter Exposition an Luft unter basischen Bedingungen. Bisherige Synthesewege beschränken sich entweder auf die Kondensation von Hydroxy- bzw. Alkoxyboran und -Silanen, oder auf die reduktive Kopplung von Boranen und Silanolen unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung.<sup>[209]</sup> Die erhaltene Struktur im Festkörper lässt sich gut als definierte Einheit der aus der Materialsynthese bekannten Polyborosiloxane (PBO) beschreiben.<sup>[210]</sup> In molekularer Form wurde bisher nur eine vergleichbare Spezies mit einem B-O-Si-O-Si-B-Rückgrat beschrieben.<sup>[175]</sup> Insgesamt betrachtet bietet die erfolgreiche Darstellung des Silylen-Borans **32** eine vielschichtige, molekulare Ausgangsverbindung, deren Stabilität und Reaktivität zu unerwarteten und neuartigen Strukturmotiven geführt haben. Die Übertragung der Lewis-Acidität vom Boran auf das Silizium-Zentrum, spielt dabei eine entscheidende Rolle. Die hier präsentierten Ergebnisse haben gezeigt, dass eine fortwährende Untersuchung der Reaktivität von Silylen-Lewis-Säure-Addukten erstrebenswert ist. Anhand der hier vorgestellten Ergebnisse ist anzunehmen, dass über ähnliche Synthesewege weitere Silylen-Lewis-Säure oder -Basenpaare von **24** zugänglich sind. Infolgedessen sollten Reaktivitätsstudien der Lewispaare gegenüber anderen Substraten wie beispielsweise kleinen Molekülen mit Tendenz zur Ausbildung intramolekularer Wechselwirkungen ( $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), aber auch solche im klassischen Sinn ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ , u. w.) favorisiert werden und zum Gegenstand weiterer Folgearbeiten gemacht werden.



## IV Zusammenfassung

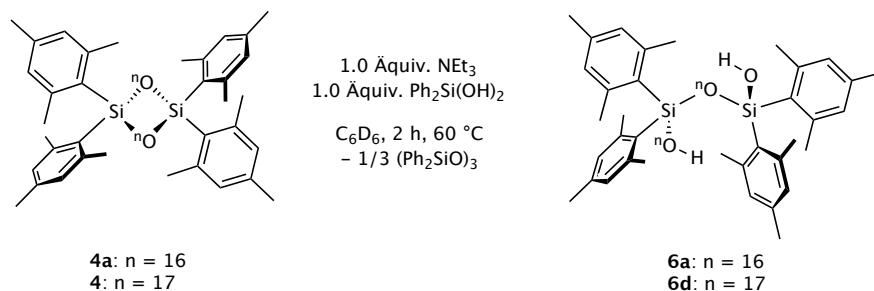
In der vorliegenden Dissertation wurden die Synthese und Reaktivitätsuntersuchung unterschiedlich substituierter Organosilane und -siloxandiole behandelt und gegenüber gestellt. Als Ausgangssubstanzen dienten dabei niedervalente Siliziumverbindungen der Oxidationsstufe Si(+II), die mithilfe von Oxygenierungsmitteln wie Sauerstoff ( $O_2$ ) oder Stickstoffmonoxid ( $N_2O$ ) zu Siloxanen oxygeniert werden können. Der zentrale Fokus der Arbeit lag auf der Untersuchung des Hydrolyseverhaltens der dargestellten Verbindungen und der Aufklärung dabei auftretender Reaktionsabläufe. Es konnte gezeigt werden, dass die Hydrolysereaktionen stark von den gewählten Reaktionsbedingungen, wie der Wahl des Reaktionsmediums abhängt. Komplementiert wurde die Arbeit durch erfolgreiche Kooperationen mit den Arbeitsgruppen um Prof. Kaupp (Quantenchemie, TU Berlin) und Prof. Schalley (Massenspektrometrie, FU Berlin), die einen entscheidenden Beitrag zum Gesamtverständnis der experimentellen und analytischen Daten geleistet haben.

Neben der erfolgreichen Reproduktion der Synthesen bekannter Systeme wie Tetramesityldisilen **2** ( $Mes_2Si=SiMes_2$ ) oder Tetramesitylcyclosiloxan **4a** ( $Mes_2Si(\mu-O_2)SiMes_2$ ) wurde das bisher unbeschriebene Tetramesitylsiloxandiol **6a** dargestellt und vollständig charakterisiert. Ausgehend von **2** konnten durch Oxygenierung mit  $^{17}O_2$  bzw.  $^{18}O_2$  die cyclischen Siloxane **4b** und **4c** synthetisiert werden und durch anschließender Hydrolyse mit  $H_2O/H_2^{17}O/H_2^{18}O$  die reinen und gemischten Isotopomere von Tetramesitylsiloxandiol **6a** dargestellt und charakterisiert werden (s. Schema IV.1).



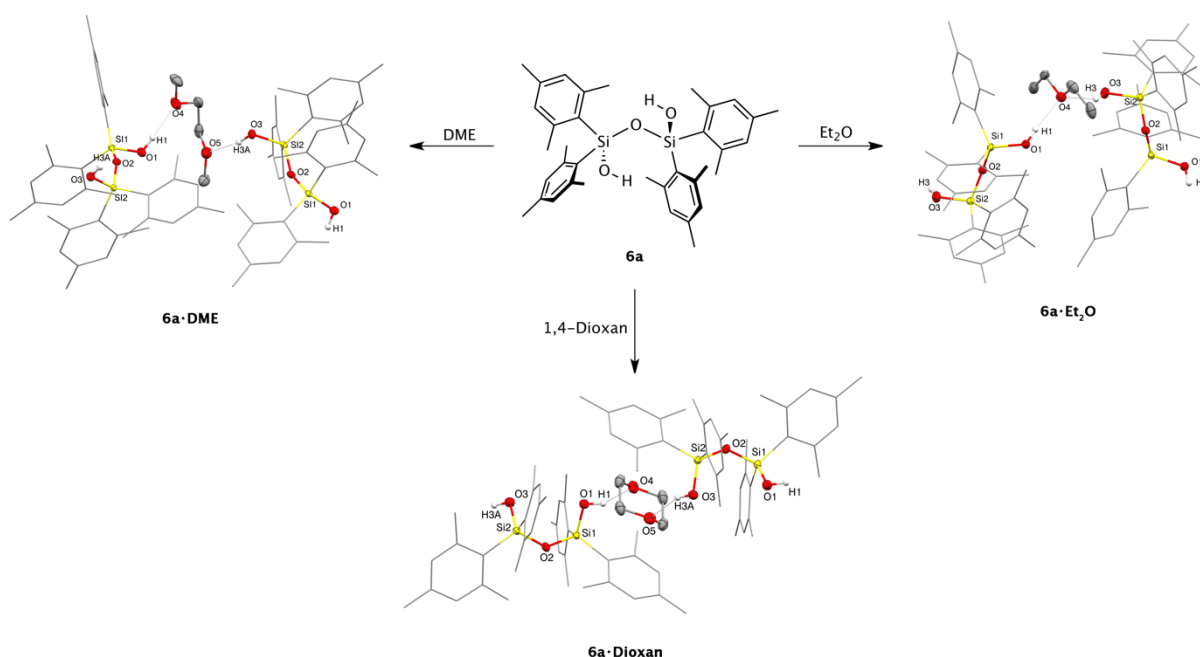
**Schema IV.1:** Übersicht der Hydrolysereaktion von **4a**, **4b** und **4c** mit  $H_2O$ ,  $H_2^{17}O$  und  $H_2^{18}O$  zu allen entsprechenden isotopologen Siloxandiolen in  $[D_8]THF$ .

In diesem Zusammenhang wurde eine optimierte Synthesestrategie entwickelt, bei der Wasser in stöchiometrischen Mengen *in situ* gebildet und zur Reaktion gebracht werden kann. Dank dieser Verbesserung konnten bestehende Reaktionszeiten verringert und sowohl Reinheit als auch Ausbeute gesteigert werden (s. Schema IV.2). Weiterführende Untersuchungen zur Hydrolyse in organischen Lösemitteln zeigten jedoch, dass keine Wechselwirkung zwischen **6a** und  $H_2O$  stattfindet, was auf die sterische Abschirmung durch die Mesitylliganden zurückgeführt werden kann.



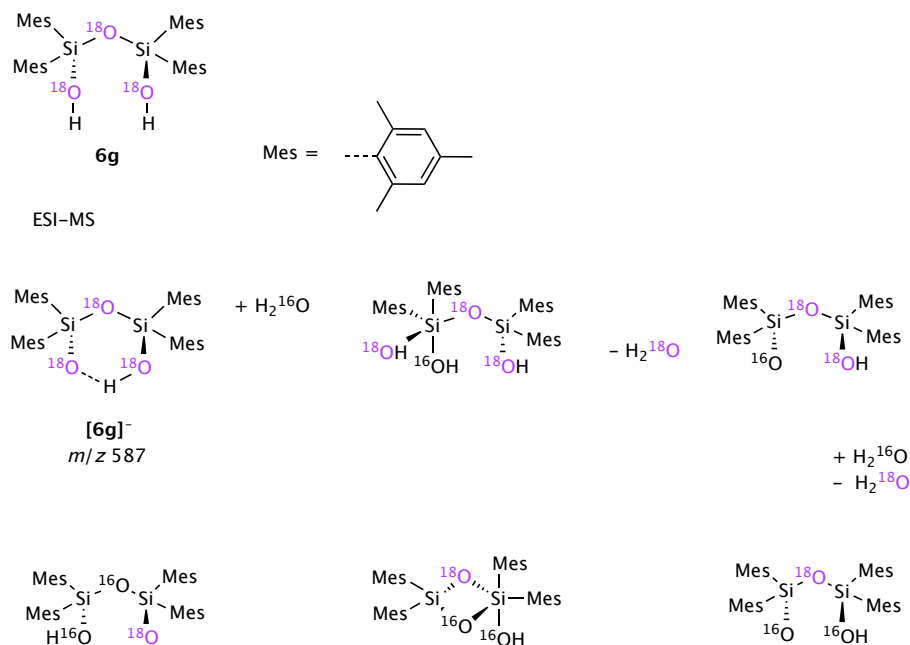
**Schema IV.2:** Optimierte Synthese von **6a** durch basenkatalysierte Kondensation von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  in Benzol.

DFT-gestützte Berechnungen konnten zeigen, dass **6a** als *cis/trans*-Konformerengemisch in Lösung vorliegt, was auch durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nach Zugabe von THF nicht beeinflusst wird. Die IR-spektroskopischen Studien im Festkörper weisen darauf hin, dass **6a** nur mit ausgesuchten Donormolekülen intramolekulare Wechselwirkungen eingeht. Diese Eigenschaft konnte im Folgenden anhand dreier Strukturen von **6a** in Gegenwart externer Donormoleküle im Festkörper (**6a**· $\text{Et}_2\text{O}$ , **6a**· $\text{DME}$  und **6a**· $\text{Dioxan}$ ) demonstriert werden (s. Abbildung IV.1).



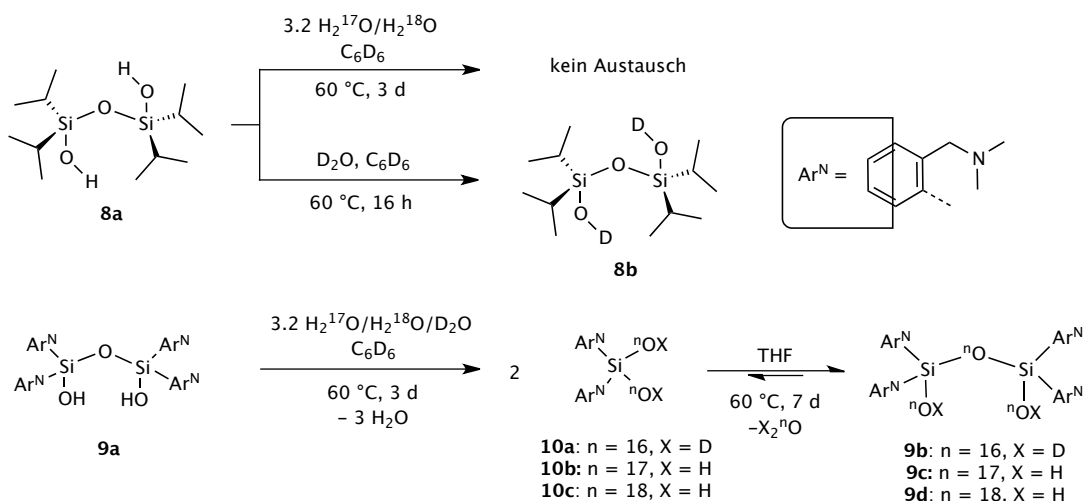
**Abbildung IV.1:** Übersicht der Synthese und Ausschnitte der Strukturen von **6a**· $\text{Et}_2\text{O}$ , **6a**· $\text{DME}$  und **6a**· $\text{Dioxan}$  im Festkörper in Abhängigkeit unterschiedlicher Donormoleküle.

Mithilfe eines FT-ICR-ESI-MS-Spektrums gelang es in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Schalley (FU Berlin) nachzuweisen, dass das ionisierte Siloxandiol-Anion **[6g]<sup>−</sup>** in der Gasphase mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter vollständigem Austausch aller Sauerstoffatome reagiert. Dabei konnte durch Einsatz der  $^{16}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Isotopologe der Verbindung **6a** (**6g**) der Austausch von Sauerstoffatomen im Molekül eindeutig nachgewiesen werden. Zusätzliche Tandem-MS-spektroskopische Messungen konnten die Existenz eines cyclischen  $\text{Si}_2\text{O}_2$ -Fragments belegen, das zuvor als entscheidendes Intermediat in der Sauerstoff-Austauschreaktion durch DFT-Rechnungen postuliert worden war.



**Schema IV.3:** Deprotonierung von **6g** im FT-ICR-ESI-TOF-Massenspektrometer und vorgeschlagener Mechanismus der Sauerstoff-Austauschreaktion mit  $H_2O$  in der Gasphase.

Der zweite Abschnitt des ersten Diskussionsteils beleuchtet den Einfluss des gewählten Ligandensystems auf die Eigenschaften und Reaktivität verschiedener Siloxandiole. Dabei wurden primär das alkylsubstituierte Siloxandiol **8a** ( $(^iPr_2(OH)Si)Si(OH)^iPr_2$ ) und das arylsubstituierte Siloxan **9a** ( $Ar^N_2(OH)SiOSi(OH)Ar^N_2$ ) ( $Ar^N = 2-[(dimethylamino)methyl]phenyl$ ) gegenübergestellt (s. Schema IV.4).

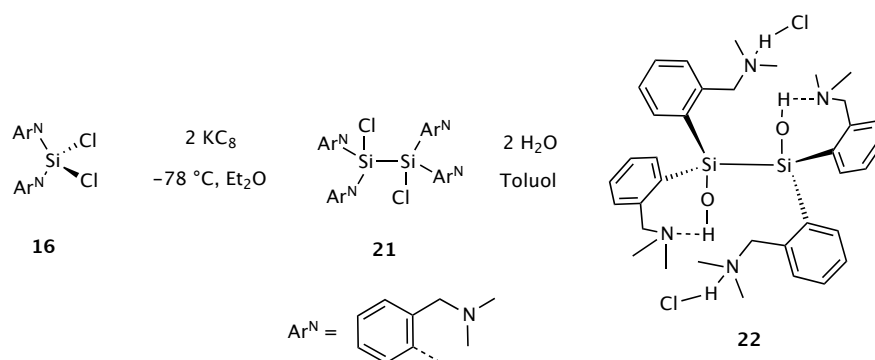


**Schema IV.4** Reaktivität von **8a** und **9a** gegenüber  $H_2^{17}O/H_2^{18}O$  und  $D_2O$  in  $C_6D_6$ .

Wie anhand einer Reihe von Reaktionen gezeigt werden konnte, stellt sich der Einfluss des donorsubstituierten Dimethylaminobenzylrestes der Verbindung **9a** als strukturdirigierend heraus, da

dieser entgegen des Isopropylrestes intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den Silanolgruppen ausbildet. Beide Siloxandiole zeigen quantitativen H/D-Austausch in Lösung, was zusätzlich mithilfe von IR-Schwingungsspektroskopie nachgewiesen werden konnte. Während **8a** keine Reaktivität gegenüber externer Hydrolyse aufweist, tauscht das Siloxandiol **9a** in einem zweistufigen Prozess alle Sauerstoffatome mit denen des Wassers aus, was anhand von Sauerstoff-Isotopenaustauschexperimenten im  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum gezeigt werden konnte. Darüber hinaus konnte die Kondensationsreaktion von **9a** mit dem Silanol **8a** zum cyclischen Siloxan **11**  $[(\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{Si})(^i\text{Pr}_2\text{Si})_2\text{O}]_3$  beobachtet werden. In Gegenwart von wässrigem Dimethylformamid neigt **9a** zu Selbstkondensation, was einen einfachen Zugang zum Cyclotrisiloxan **12**  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{SiO})_3$  ermöglicht. Zugabe von unterschiedlichen Basen führen in jedem Fall zur Bildung des Silandiole **10a**, im Falle von Lithiumhydroxid sogar zu Kondensationsreaktionen größerer unbestimmter Aggregate. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen besitzt **9a** im Vergleich zu den alkyl- bzw. arylsubstituierten Siloxandiole **8a** und **6a** das höchste Reaktivitätspotential und zeigt als einziges Strukturäquivalent in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  Hydrolyse unter Spaltung des Si-O-Rückgrats.

Darauffolgend befasst sich dritte Abschnitt von Kapitel 2 mit der erfolgreichen Darstellung weiterer niedervalenter Siliziumorganyle und deren Hydrolyseverhalten. Primär standen dabei die unterschiedlichen Darstellungsmethoden im Fokus, die ausgehend von den vier (Halogen)silanen **13** ( $^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ), **14** ( $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$ ), **15**  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiCl}_2$  und **16**  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2\text{SiCl}_2)$  durchgeführt wurden. Die photolytische Reduktion von **13** lieferte das Disilan **17**  $[(^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ , das in Gegenwart von Wasser zu Polymerisationsreaktionen neigt. Im Falle des Dichlorsilans **15** lieferte die Reduktion nur das Monohalogenosilan  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$  und weitere Zersetzungsprodukte. Ausgehend von **14** gelang durch reduktive Dehalogenierung die Isolierung des Monochlordisilans **18**  $(\text{Mes}_2(\text{Cl})\text{Si}-\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2)$ , während die selbe Reaktion für **16** das entsprechende Dichlorsilan **21**  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2(\text{Cl})\text{Si}-\text{Si}(\text{Cl})\text{Ar}^{\text{N}}_2)$  ergab. Überraschenderweise führte die gezielte Hydrolyse von **18** zu keinem identifizierbaren Produkt, wohingegen **21** unter gleichen Hydrolysebedingungen zum Disilandiol **22**  $(\text{Ar}^{\text{N}}_2(\text{OH})\text{Si}-\text{Si}(\text{OH})\text{Ar}^{\text{N}}_2(\text{HCl})_2)$  reagiert (s. Schema IV.5).

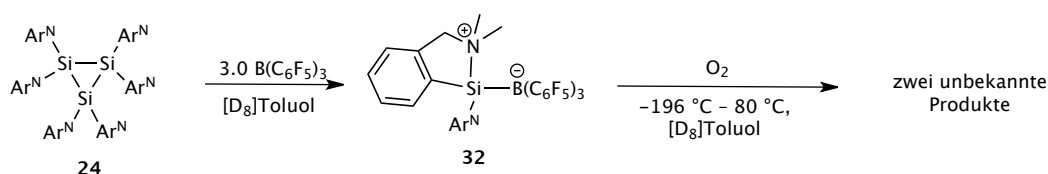


**Schema IV.5:** Reduktion von **16** zum Disilan **21** und anschließende Hydrolyse zum Disilandiol **22**.

Die Verbindung **22** gehört zu den wenigen isolierten Disilandiolen, was auf die Stabilisierung durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. Die Hydrolyse der Halogensilane **15** und **16** führte auf direktem Weg zu den entsprechenden Silandiolen **20**  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  bzw. **10a**.

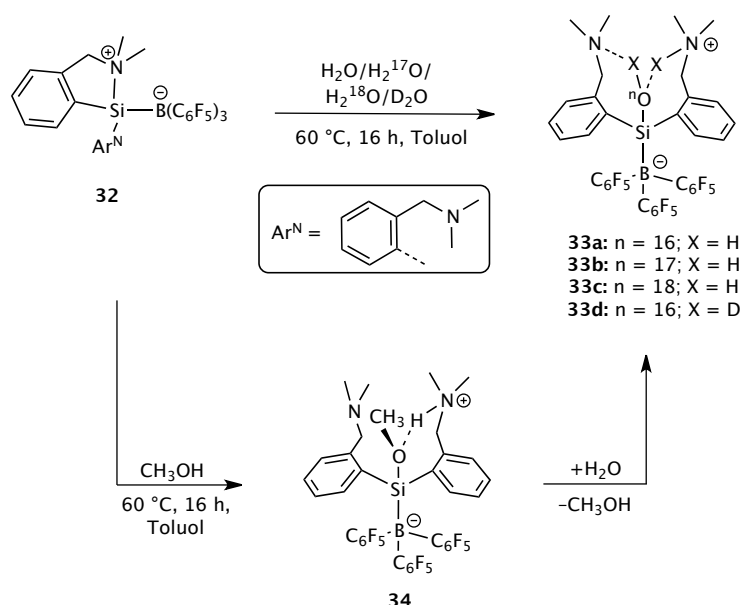
(Ar<sup>N</sup><sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>). Für **14** konnte nach Wasserzugabe ausschließlich das Monochlorsiloxan **19** (Mes<sub>2</sub>(H)SiOSi(Cl)Mes<sub>2</sub>) identifiziert werden, was wahrscheinlich aufgrund von Verunreinigungen des Edukts gebildet worden war. Auch nach mehreren Anläufen war die literaturbeschriebene Darstellung von Dimesitylsilandiol nicht möglich.

Desweiteren wurde in Kapitel 3 die Isolierung und Stabilisierung einer subvalenten Silyleneinheit beschrieben, die durch die Anwesenheit zweier aminfunktionalisierter Reste (Ar<sup>N</sup> = 2-[(dimethylamino)methyl]phenyl) stabilisiert wurde. Dabei diente das literaturbekannte subvalente Cyclotrisilan **24** (Ar<sup>N</sup><sub>2</sub>Si)<sub>3</sub> als Ausgangsverbindung, das zunächst in diversen Reaktivitätsstudien untersucht wurde. So führte die Umsetzung des Trisilans mit Oxygenierungsmitteln zur Darstellung der literaturbekannten Cyclosiloxane **25** ((Ar<sup>N</sup><sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>) und **12** ((Ar<sup>N</sup><sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub>), während durch Hydrolyse das arylsubstituierte Siloxandiol **9a** (Ar<sup>N</sup><sub>2</sub>(OH)SiOSi(OH)Ar<sup>N</sup><sub>2</sub>) erhalten wurde. Um gezielt eine Silyleneinheit des Cyclotrisilans **24** zu analysieren, wurden Untersuchungen gegenüber den unterschiedlich starken Bor- und Aluminium-Lewis-Säuren BPh<sub>3</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bzw. AlPh<sub>3</sub>/Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> unternommen. Dabei gelang es mithilfe der Lewis-Säure B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> das isolierbare Silylen-Addukt **32** (Ar<sup>N</sup><sub>2</sub>Si-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) darzustellen und zu charakterisieren. Zusätzlich durchgeführte DFT-basierende Berechnungen belegen die Existenz einer Si-B-Bindung mit hohem kovalenten Anteil (81 %), wobei die Formalladungen an einem Stickstoffatom (+) sowie an dem Boratom (−) die Existenz eines Zwitterionenpaares nahelegen. Überraschenderweise konnte nach Oxygenierung mit O<sub>2</sub> keine isolierbare Verbindung gewonnen werden (s. Schema IV.6).



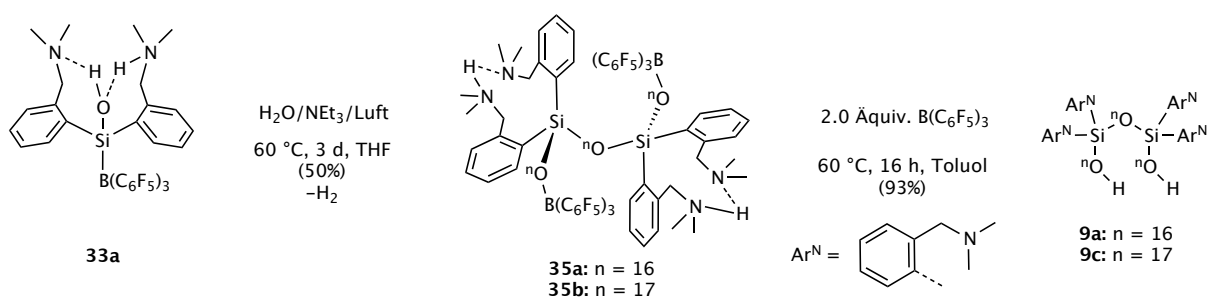
**Schema IV.6:** Darstellung des Silylen-Boran-Addukts **32** ausgehend von **24**; langsame Reaktion mit O<sub>2</sub> zu unbekannten Oxygenierungsprodukten.

Im Gegensatz dazu zeigte **32** spontane Silanolbildung in Gegenwart von Spuren von H<sub>2</sub>O über die formale oxidative Addition eines H<sub>2</sub>O-Moleküls am Silylen-Boran-Addukt. Die resultierende Verbindung **33a** (Ar<sup>N</sup><sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Si-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) wurde vollständig charakterisiert und zeichnet sich durch eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungswechselwirkung zwischen der Silanol- und den Aminfunktionen aus (s. Schema IV.7). Auf gleichem Weg sind die Isotopologe **33b** (<sup>17</sup>OH), **33c** (<sup>18</sup>OH) und **33d** (OD) zugänglich. Auch das schwächer stabilisierte Methoxyderivat **34** ist über den Weg der oxidativen Addition darstellbar, wird jedoch in Gegenwart von H<sub>2</sub>O zu **33a** umgesetzt (s. a. Schema IV.7). Anhand von temperaturabhängigen NMR-Studien lässt sich eine dynamische Bewegung der Wasserstoff-verbrückten Protonen postulieren, die wahrscheinlich auf ein Doppel-Minimum-Potential zurückzuführen ist. IR-spektroskopische Untersuchungen konnten darüber hinaus die Existenz von sehr starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bestätigen.



**Schema IV.7:** Darstellung der Isotopologe von **33a** (**33b**, **33c** und **33d**) und Synthese des Methoxyderivates **34**.

Überraschenderweise zeigte das Silanol-Boran **33a** in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$ , Base und Luft eine langsame Reaktion zu dem Borasiloxanderivat **35a**  $[(\text{Ar}^N_2(\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\text{Si})_2\text{O}]$ . Dabei wurde nachgewiesen, dass die Reaktion nur in Anwesenheit von Luft, nicht jedoch in einer Sauerstoff-,  $\text{CO}_2$ - oder einer gemischten Atmosphäre abläuft. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, dass bei der Umsetzung die Entwicklung von Wasserstoff nachgewiesen werden konnte, der formal durch Dehydrogenierung von  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet wird. In einer Synthese ausgehend von dem Siloxandiol **9a**  $(\text{Ar}^N_2(\text{OH})\text{SiOSi}(\text{OH})\text{Ar}^N_2)$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , gelang die unabhängige Darstellung von **35a** in fast quantitativer Ausbeute. Analog zu Verbindung **33a** sind die aminfunktionalisierten Reste in **35a** strukturdirigierend, wodurch eine zwitterionische Molekülverbindung im Festkörper möglich ist (s. Schema IV.8). Analog zu den zuvor beschriebenen Verbindungen, konnte **35a** isoliert dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Ausgehend von **9c** war zusätzlich die  $^{17}\text{O}$ -markierte Verbindung **35b** zugänglich. Die isolierte Verbindung **35a** ist strukturell beispiellos und kann als molekulares Fragment eines Polyborosiloxans betrachtet werden.



**Schema IV.8:** Kondensationsreaktion von **33a** unter Dehydrogenierung zu **35a** und unabhängige Darstellung von **35a** ausgehend von **9a**.



# V Experimenteller Teil

## 5.1 Allgemeine Arbeitsmethoden und Reagenzien

Die Synthesen aller im Folgenden vorgestellten Verbindungen erfolgten – wenn nicht anders beschrieben – unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit. Dabei wurden sämtliche Chemikalien mittels Standard-Schlenk-Techniken unter Argonatmosphäre gehandhabt. Die Lagerung bzw. das Einwiegen aller luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte in einer Glovebox vom Typ *MBraun Lab Master 130* unter Argonatmosphäre. Die Handhabung und Abmessung aller flüssigen Chemikalien erfolgte durch Spritzen der Firma *B/Braun*. Die Lösemittel Tetrahydrofuran (THF), Dichlormethan (DCM), Dimethoxyethan (DME), *n*-Heptan wurden nach Standardverfahren getrocknet.<sup>[211]</sup> Alle anderen Lösemittel (*n*-Pentan, Diethylether, Toluol) wurden einem Lösemittelaufbereitungssystem *SPS-800* der Firma *MBraun* entnommen und anschließend mittels  $\text{R}\text{Solvona}$ -Reagenz getrocknet. Alle verwendeten Lösemittel wurden nach dem Trocknen destilliert bzw. kondensiert, viermal mittels „freeze-pump-thaw“ entgast und anschließend unter Schutzgas über Molsieb (3 Å) aufbewahrt. Die deuterierten Lösemittel  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  wurden über Na/K-Legierung absolutiert, frisch destilliert, ebenfalls viermal mittels „freeze-pump-thaw“ entgast und unter Argonatmosphäre gelagert.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde über  $\text{CaCl}_2$  vorgetrocknet, anschließend zur endgültigen Trocknung über  $\text{P}_2\text{O}_5$  refluxiert und vor Bedarf frisch destilliert und entgast.

Vorgetrocknetes Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) wurde zunächst über  $\text{CaH}_2$  refluxiert und abdestilliert, daraufhin mittels  $\text{LiAlH}_4$  absolutiert und vor dem Benutzen frisch destilliert und entgast. Kaliumgraphit ( $\text{KC}_8$ ) wurde durch Schmelzen von Kalium (1.0 Äquiv.) auf Graphit (8.0 Äquiv.) im statischen Hochvakuum bei ca. 350 °C synthetisiert und vor jeder Anwendung frisch hergestellt.<sup>[212]</sup> Lithiumnaphthalinid wurde als Lösung durch einwiegen äquimolarer Mengen Lithium und Naphthalin in THF hergestellt und frisch eingesetzt.<sup>[213]</sup> Tris(pentafluorphenyl)alan ( $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ )<sup>[214]</sup>, Tris(pentafluorphenyl)boran ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ )<sup>[214a, 215]</sup> und Tris(pentafluorphenyl)boran-Monohydrat ( $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ )<sup>[109]</sup> wurden gemäß der Literatur hergestellt und letztere vor dem Gebrauch sublimiert.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  wurden vor dem Einsatz mehrfach entgast und unter Ar-Atmosphäre gelagert. Die Synthese der Ausgangsverbindungen Dimesityldichlorsilan (**14**)<sup>[128a]</sup>, 2,2-Dichlorhexaphenyltrisilan (**15**)<sup>[131]</sup>, Hypersilylkalium (**51**)<sup>[216]</sup>, *N,N'*-Dineopentyl-1,2-phenylendiamine (**52**)<sup>[217]</sup>, Tetraisopropylsiloxandiol (**8a**)<sup>[218]</sup>, Tetraaminophenylsiloxandiol (**9a**)<sup>[35h]</sup> sowie Cyclotrisilan (**24**)<sup>[135]</sup> erfolgte nach den entsprechenden Literaturvorschriften.

Alle im Folgenden aufgeführten Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt: Mesitylbromid (SigmaAldrich), *n*-BuLi in Hexan (2.5 M, SigmaAldrich), *t*-BuLi in Pentan (1.7 M, SigmaAldrich), Lithium (ABCR), Kalium (SigmaAldrich), Tetrachlorsilan (SigmaAldrich), Trichlorsilan (SigmaAldrich), Trimethylchlorsilan (SigmaAldrich), Hexaphenyldisilan (ABCR), Distickstoffmonoxid (SigmaAldrich), Disauerstoff (SigmaAldrich),  $^{17}\text{O}$ -Disauerstoff (90 %, SigmaAldrich),  $^{18}\text{O}$ -Disauerstoff (96 %, SigmaAldrich),  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  (90 %, SigmaAldrich),  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (96 %, ABCR), Triphenylsilanol (ABCR), Diphenylsilandiol

(ABCR), 1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)naphthalin (SigmaAldrich), *o*-Phenylendiamin (SigmaAldrich), Pivaloylchlorid (SigmaAldrich), Tetrakis(trimethylsilyl)silan (ABCR), 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol (ABCR) und Dimethylbenzylamin (SigmaAldrich). Alle weiteren Chemikalien standen bereits im Vorfeld in der Arbeitsgruppe zur Verfügung.

### 5.1.1 Photochemische Reaktionen

Die Bestrahlungsreaktionen erfolgten in einem *Multirays Photoreaktor* der Firma Helios Italquartz. Dieser ist mit zehn Niederdruck UV-Lampen ausgestattet, welche ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 254$  nm aufweisen. Die externe Kühlung während der Bestrahlung wurde mithilfe eines *Proline Kryomat RP 280* der Firma Lauda bei einer Temperatur von  $-75$  °C gewährleistet. Die Bestrahlung des Substrats erfolgte in einem speziell gefertigten, gasdichten Quarzglas-Reaktionsreaktor unter Schutzgasatmosphäre, der mit einem zentralen Glaskühlfinger ausgestattet werden kann.

---

## 5.2 Instrumentelle Analytik

### 5.2.1 Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-spektroskopischen Messungen erfolgten, falls nicht anders angegeben, bei 298 K an einem *Bruker AV III 300* oder *Bruker Avance 400* Spektrometer. Zusätzlich kam noch ein 500 MHz-NMR-Spektrometer vom Typ *AVANCE III 500* der Marke *Bruker* zum Einsatz. Die chemischen Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ - bzw. in den  $^{13}\text{C}$ - sind auf das Restprotonensignal der deuterierten Lösungsmittel mit den folgenden Referenzwerten kalibriert:  $[\text{D}_7]\text{THF}$ :  $\delta = 1.72$  ppm, 3.58 ppm;  $\text{CHDCl}_2$ :  $\delta = 5.32$  ppm;  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ :  $\delta = 7.16$  ppm;  $[\text{D}_7]\text{Toluol}$ :  $\delta = 2.09$  ppm, 6.97 ppm, 7.01 ppm, 7.09 ppm. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind auf das resultierende Signal der jeweiligen Lösemittel referenziert:  $[\text{D}_8]\text{THF}$ :  $\delta = 25.31$  ppm, 67.21 ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = 53.84$  ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta = 128.06$  ppm;  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ :  $\delta = 20.43$  ppm, 125.13 ppm, 127.96 ppm, 128.87 ppm, 137.48 ppm. Die aufgenommenen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektren sowie  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -Spektren wurden extern gegen  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $\delta = 0.0$  ppm) bzw.  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta = 0.00$  ppm) referenziert. Ebenso wurden auch die  $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren extern gegen eine  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  Kapillare in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta = 0.00$  ppm) referenziert, während für die  $^{29}\text{Si}$ - als auch die  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR Spektren Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$  ppm) als externe Referenz galt. Sämtliche chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in „parts per million“ (ppm) und alle Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Aufnahme und Prozession aller erhaltenen 1D- und 2D-NMR-Spektren erfolgte mit der Software TopSpin 2.1 der Firma Bruker. Zur Auswertung und optischen Aufbereitung wurde die Computersoftware MestReNova (Version 9.0.3) benutzt.

Sämtliche Festkörper-NMR-Spektren wurden an einem Bruker AVANCE 400 Spektrometer mit 4 mm MAS-Probenkopf (Bruker Biospin) gemessen. Die  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Experimente wurden unter Verwendung eines  $^1\text{H}$ -90°-Pulses von 2.8  $\mu\text{s}$ , einer Kontaktzeit von 6 ms und einer Wiederholungsverzögerung von 10 s durchgeführt. Insgesamt wurden jeweils 8924 Scans aufgenommen, was einer Gesamtmessdauer von 24 h entspricht. Dafür wurde die Protonentkopplung TPPM verwendet. Die chemischen Verschiebungen des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns sind entsprechend des IUPAC Standards  $\text{SiMe}_4$  gegen Null referenziert, wobei  $\text{Q}_8\text{M}_8$  als sekundärer Standard fungiert.

### 5.2.2 IR-Spektroskopie

Die Messung von Infrarotschwingungsspektren wurde an einem *Bruker Vertex 70* Spektrometer durchgeführt. Dieses verfügt über einen pyroelektrischen Detektor (*DTGS-Detektor*) und wahlweise über eine *Golden-Gate* ATR-Einheit (Diamant; 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) oder *Silver-Gate* ATR-Einheit ( $\text{ZnSn}$ , 4000–600  $\text{cm}^{-1}$ ). Zusätzlich stand für die *Golden-Gate* ATR-Einheit eine variable Temperatureinheit zur Verfügung (–130–200  $^{\circ}\text{C}$ ). Der Probenauftrag der pulverförmigen Feststoffe erfolgte in einer Inertgasatmosphäre aus Argon. Für die Reaktivitätsstudien im Festkörper, wurden die Verbindungen in Benzol gelöst (0.05 M), anschließend mit dem gewünschten Reagenz (10.0 Äquiv.) versetzt und für

einen Tag bei 60 °C temperiert. Nach Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum wurden die Proben vermessen. Die Aufnahme der Flüssig-IR-Spektren erfolgte mittels Lösungen (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> oder THF, 0.01 M) in einer gasdichten IR-Küvette mit NaCl oder BaF<sub>2</sub> Fenstern. Für die Reaktivitätsstudien in Lösung, wurden die C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösungen (0.01 M) mit dem entsprechenden Substrat (5.0 Äquiv.) versetzt und direkt vermessen. Die Aufarbeitung der Datensätze als auch die Abbildungen der IR-Spektren erfolgte mit der Software *Origin Pro 2017*.

### 5.2.3 Massenspektrometrie

Hochaufgelöste Massenspektren wurden durch den Massenspektrometrie-Service der *Humboldt-Universität zu Berlin* durch Messungen an einem *Agilent Technologies 6210 TOF LC/MS* oder *Thermo Fisher Scientific FT-ICR* Massenspektrometer mit Elektrosprayionisation (ESI) erhalten. Sämtliche massenspektrometrischen Studien und Gasphasenreaktionen wurden an einem *Synapt G2-S HDMS* (Waters Co., Milford, MA, USA) Gerät der Arbeitsgruppe Schalley (FU Berlin) durchgeführt. Die Flussrate lag bei 5–10 µL min<sup>-1</sup>, die Sprayspannung bei 2.62 kV, die Kegelspannung bei 18 V, die Quellabweichung lag bei 55 V, das Zerstäubergas hatte einen Druck von 6 bar und das Desolvationsgas hatte eine Flussrate von 656 L h<sup>-1</sup>. Für die CID-Experimente (collision induced dissociation) wurde N<sub>2</sub> als Kollisionsgas verwendet. Sämtliche Fragmentierungsexperimente wurden in der Übergangszelle des Synapt G2-S HDMS Gerätes, bei Kollisionsenergien von 30–40 V durchgeführt.

Zusätzlich stand für die Vermessung aller luftempfindlichen Verbindungen ein LIDFI-TOF-MS (liquid injection field desorption ionisation) des Typs *Micromass Q-TOF-2* mit einer LIFDI 700-Ionenquelle (*Linden cmS*) zur Verfügung.

### 5.2.4 Elementaranalyse

Die Bestimmung von C-, H- und N-Gehalten wurde durch den mikroanalytischen Service der Humboldt-Universität zu Berlin an einem *HEKAtech Euro EA 3000 elemental analyzer* durchgeführt.

### 5.2.5 Röntgenkristallstrukturanalyse

Zur Röntgenkristallstrukturanalyse wurden zuvor geeignete Einkristalle ausgewählt und präpariert. Die Messung erfolgte an einem Einkristalldiffraktometer vom Typ *Bruker D8 Venture* mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei -63 °C. Auf die erhaltenen Daten wurde die *Multi-scan* Absorptionskorrektur in SADABS<sup>[219]</sup> oder eine numerische Absorptionskorrektur implementiert in X-RED<sup>[220]</sup> angewendet. Weiterhin wurden die Molekülstrukturen im Festkörper mit der intrinsischen Phasenmethode (SHELXS-97) gelöst.<sup>[221]</sup> Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F<sup>2</sup> wurden alle gemessenen Werte mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome

---

verfeinert. Die OH- bzw. die NH-Wasserstoffatome der Verbindungen **6a·Et<sub>2</sub>O**, **6a·DME**, **6a·Dioxan**, **12**, **22**, **33a** sowie **35a** wurden auf der jeweiligen Differenz-Elektronendichtekarte gefunden und frei verfeinert. Alle übrigen Wasserstoffatome wurden an gerechnete Positionen gesetzt und mit einem *riding model* verfeinert. Die Darstellung aller gezeigten Kristallstrukturen erfolgte mit der Software *Mercury v 3.9*. Alle ausführlichen Kristalldaten können dem Kapitel 7.2 entnommen werden.

## 5.2.6 Dichte-Funktional-Theorie (DFT)<sup>6</sup>

Die Strukturoptimierungen für alle untersuchten Verbindungen wurden mit dem Programm Turbomole Version 7.02 ausgeführt,<sup>[222]</sup> und auf dem PBE0-Theorielevel<sup>[223]</sup> in Verbindung mit dem Gesamtelektronenbasissatz def2-TZVP für alle Atome,<sup>[224]</sup> einschließlich der atompaarweisen Feinverteilungskorrektur durch Grimme's D3 Modell mit Becke-Johnson Dämpfung (BJ) durchgeführt.<sup>[225]</sup> Auf Grundlage der vollständig optimierten Struktur von **32**, wurde die Modellverbindung **32'** konstruiert, bei der die Perfluorphenylsubstituenten des B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> durch Methylgruppen und die Phenylreste der *o*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Liganden durch Ethyleneinheiten ersetzt wurden. Einzig die substituierten Reste wurden schrittweise neu optimiert, während alle anderen Atomkoordinaten an den zuvor optimierten Koordinatenpunkten fixiert blieben. Zusätzlich zu den Gasphasenberechnungen wurden Lösemittelleffekte berücksichtigt. Bei weiteren Optimierungen wurde dafür das COSMO-Modell<sup>[226]</sup> (continuum solvent model) in Turbomole eingeführt, wobei Tetrahydrofuran (THF) mit einer Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon = 7.4257$  als Grundlage verwendet wurde. Alle Strukturen wurden als echte Minimumstrukturen auf Basis von harmonischer Schwingungsfrequenzanalyse (numerische zweite Ableitung von analytischen Gradienten) erhalten. Die berechneten IR-Spektren wurden mithilfe des Faktors 0.9594 skaliert.<sup>[227]</sup> Die Spektren wurden auf Basis einer Lorentzfunktion und der Konvolution der Realintensitäten mit einer Linienbreite von 11 cm<sup>-1</sup> simuliert. Die NMR-Kernentschirmungen wurden durch single-point Berechnungen der durch COSMO optimierten Strukturen erhalten, wobei ein self-consistent reaction field polarizable continuum Modell (SCRF) sowie integral equation formalism (IEF-PCM) zum Einsatz kam. Bei diesen IEF-PCM Berechnungen wurde THF als Lösemittel verwendet. Die NMR-Kernentschirmungsberechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 09 Revision D.01 durchgeführt,<sup>[228]</sup> das das PBE0-Funktional und die IGLO-III<sup>[229]</sup> Basissätze für alle Atome verwendet. Die erhaltenen <sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si-Entschirmungswerte wurden relative zu den Werten von Tetramethylsilan (TMS;  $\sigma[{}^1\text{H}] = 31.6$ ;  $\sigma[{}^{29}\text{Si}] = 345.6$ ) in chemische Verschiebungen ( $\delta$ , in ppm) umgerechnet. Für die Berechnung der chemischen Verschiebung von <sup>11</sup>B, wurde die chemische Verschiebung von BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> ( $\sigma[{}^{11}\text{B}] = 101.0$ ) als Referenz verwendet. Sämtliche Standarts wurden auf dem selben DFT-Level durchgeführt. Für die Berechnung der <sup>17</sup>O-NMR-Verschiebungen wurde der Entschirmungswertes 290.9 für flüssiges Wasser bei Raumtemperatur als Referenz verwendet.<sup>[230]</sup> Die elektronischen Strukturen von **33a**, den Konformeren **33a-1**, **33a-2**, sowie der Struktur des Übergangszustandes für den Protonenaustausch **33a-TS**, wurden zusätzlich mithilfe der Software NBO-6.0 analysiert<sup>[231]</sup>, die mit Gaussian 09 Revision D.01 verknüpft ist. Die Ladungen der natural population Analysen

---

<sup>6</sup> Sämtliche DFT-Berechnungen wurden von Prof. Dr. M. Kaupp und Mitarbeitern (TU Berlin) durchgeführt.

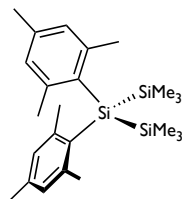
(NPA)<sup>[232]</sup> sowie die Bestimmung der Wiberg bond Indizes (WBI) wurden aus single-point Berechnungen der COSMO-optimierten Verbindungen auf Basis des PBE0/def2-TZVP-Theorielevels erhalten. Die Modellverbindung **32'** wurde mithilfe der natural resonance theory (NRT) auf identischem Level untersucht.

---

## 5.3 Versuchsdurchführungen

### 5.3.1 Synthese und Charakterisierung der Organosiliziumverbindungen

#### 5.3.1.1 Darstellung von 2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan (1)



Die Synthese von **1** wurde zuvor von West *et al.*<sup>7</sup> beschrieben und wurde im Zuge der Arbeit leicht modifiziert.<sup>[233]</sup> In einem ausgeheizten 250-mL-Schlenkkolben mit Glasrührfisch werden zunächst Lithium-Granalien (1.5 g, 219.55 mmol) vorgelegt und für 30 min unter Schutzgas durch trockenes Rühren aktiviert. Anschließend wird eine Lösung von Dimesityldichlorsilan (8.23 g, 24.39 mmol) in wasserfreiem THF (40 mL) unter Eisbadkühlung addiert. Mittels eines Tropftrichters wird nun im Folgenden über eine Stunde eine Lösung von Trimethylsilylchlorid (6.63 g, 60.99 mmol) in THF (60 mL) hinzugetropft und nach Beenden der Zugabe noch für zwei Stunden in der Kälte gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch noch für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, was einen Farbumschlag von gelb zu dunkelrot zur Folge hat. Anschließend wird zunächst die Lösung von den ungelösten Rückständen abfiltriert, daraufhin wird das Filtrat im Hochvakuum zur Trockene eingedampft und anschließend der Rückstand in *n*-Pentan (150 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von deionisiertem Wasser (60 mL) entfärbt sich die Lösung und die organische Phase wird portionsweise mit Wasser (3 x 40 mL) und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organischen Phasen werden daraufhin vereint, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel im Hochvakuum eingeeengt. Umkristallisation aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung liefert farblose Kristalle bei -26 °C (7.24 g, 72 %).

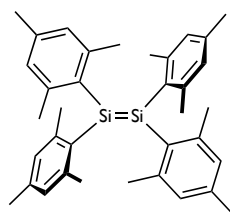
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 6.74 (s, 4H, *m*-Ar), 2.28 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.25 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>) ppm.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 6.74/-47.7 (s), 0.25/-13.8 (s) ppm.

---

<sup>7</sup> Im Original nach R. West *et al.* wurde die Synthese in überarbeiteter Form in der Sammlung *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 19-24. wiederveröffentlicht.

## 5.3.1.2 Darstellung von Tetramesityldisilen (2)



Die Darstellung von **2** basiert auf der Beschreibung von West *et al.* und wurde im Laufe der Arbeit optimiert.<sup>[233]</sup> Eine Lösung aus **1** (2.38 g, 5.77 mmol) in *n*-Heptan (110 mL) und THF (10.0 mL) wird zunächst in den ausgeheizten Quarz-Reaktor unter Schutzgasatmosphäre kanüliert. Anschließend wird das Gemisch in dem Reaktorgefäß mittels fünf „freeze-pump-thaw“ Zyklen entgast und der Reaktor abschließend unter Argonatmosphäre gesetzt und verschlossen. Das verschlossene Quartzgefäß wird nun in den Photoreaktor transferiert, dort befestigt und die Temperatur der Lösung mittels des angeschlossenen Kryostaten auf -70 °C Badtemperatur temperiert. Im Folgenden wird die farblose Lösung unter Rühren für 48 Stunden mit den UV-Niederdrucklampen bestrahlt, wodurch sich die Lösung charakteristisch gelb färbt und das Produkt teilweise als gelber Niederschlag absetzt. Nach Durchführung der Bestrahlung wird das Quartzgefäß von der Kühleinheit und dem UV-Reaktor getrennt und die überstehende Lösung bei -70 °C vom gelben Rückstand abfiltriert und dieser mit *n*-Pentan (10.0 mL) in der Kälte gewaschen. Der Rückstand wird daraufhin im HV getrocknet und anschließend in flüssigem Argon (ca. 3.0 mL) gefriergetrocknet. Nach vorsichtigem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird das THF-Addukt des Tetramesityldisilen in hoher Reinheit als intensiv gelbes Pulver erhalten (848 mg, 22 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 6.71 (s, 4H, *m*-Ar), 3.56 (m, 8H, THF), 2.49 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (m, 8H, THF) ppm.

<sup>1</sup>H,<sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 6.70/64.2 (s), 2.49/64.2 (s), 2.04/64.2 (s), ppm. -

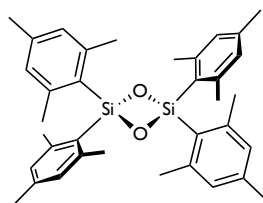


---

### 5.3.1.3 Allgemeine Syntheseroute der isotopologen 2,2,4,4-Tetramesityl-1,3,2,4-dioxadisiletane (4a-c)

Die hier beschriebene Darstellung beruht auf der Literaturvorschrift von West *et al.*<sup>[84]</sup> Auf eine entgaste Lösung von Tetramesityldisilen (382 mg, 0.72 mmol) in Toluol (10.0 mL) wird bei -196 °C, <sup>16</sup>O-, <sup>17</sup>O- bzw. <sup>18</sup>O-markiertem Disauerstoff (1.5 atm) kondensiert und darauf das Reaktionsgefäß vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird anschließend mit einer Heißluftpistole kurzzeitig zum Sieden gebracht und dann für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der verbliebene farblose Rückstand aus *n*-Pentan (5.0 mL) bei -78 °C umkristallisiert. Das erhaltene Produkt wird abschließend in der Kälte mit *n*-Pentan (2x 0.5 mL) gewaschen und es werden farblose Kristalle erhalten (125 mg, 31 %).

### 5.3.1.4 Synthese des 2,2,4,4-Tetramesityl-1,3,2,4-dioxadisiletan (4a)



Die Synthese von **4a** erfolgt analog zu der allgemein beschriebenen Darstellung unter der Verwendung von unmarkiertem Disauerstoff (145 mg, 36 %).

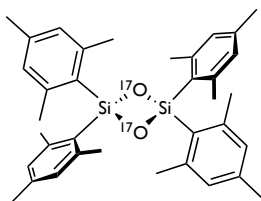
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C): δ = 6.71 (s, 8H, *m*-Ar), 2.24 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C): δ = 144.8 (s, *o*-CCH<sub>3</sub>), 140.9 (s, *p*-CCH<sub>3</sub>), 131.5 (s, SiC), 129.6 (s, *m*-CH), 23.0 (s, CH<sub>3</sub>), 21.4 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C): δ = 6.71/-3.7 (s), 2.24/-3.7 (s) ppm.

HR-ESI-MS für C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*m/z*, +): [M+H]<sup>+</sup> ber. 565.2958, gef. 565.3130.

IR (ATR, Diamant):  $\tilde{\nu}$  = 3023 (w, CH), 2961 (w, CH), 2918 (w, CH), 2860 (w, CH), 1603 (s, Si-Ar), 1547 (w), 1447, 1412 (s, Si-Ar), 1082, 1070 (s, SiOSi), 1030 (s), 956 (w), 842 (s), 827 (s), 800 (vs, Si-O), 719 (w), 712 (w), 653 (vs, Si-O), 630 (s), 551 (s), 480 (s) cm<sup>-1</sup>.

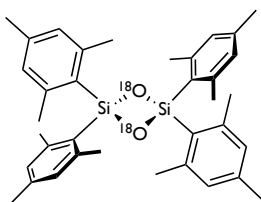
5.3.1.6 Synthese des  $^{17}\text{O}$ -2,2,4,4-Tetramesityl-1,3,2,4-dioxadisiletan (**4b**)

Die Synthese von **4b** erfolgt analog zu der allgemein beschriebenen Darstellung unter der Verwendung von  $^{17}\text{O}$ -markiertem Disauerstoff (125 mg, 31 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **4a** überein.

$^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR (41 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta = 108$  (s), 18 (s, THF) ppm.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Si}_2^{17}\text{O}_2$  ( $m/z$ , +):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. 566.2964, gef. 566.2951.

5.3.1.7 Synthese von  $^{18}\text{O}$ -2,2,4,4-Tetramesityl-1,3,2,4-dioxadisiletan (**4c**)

Die Synthese von **4c** erfolgt analog zu der allgemein beschriebenen Darstellung unter der Verwendung von  $^{18}\text{O}$ -markiertem Disauerstoff (120 mg, 30 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **4a** überein.

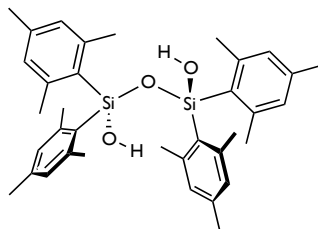
HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Si}_2^{18}\text{O}_2$  ( $m/z$ , +):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. 569.3043, gef. 569.3053.

IR (ATR, Diamant):  $\tilde{\nu} = 3027$  (w, CH), 2961 (w, CH), 2916 (w, CH), 2858 (w, CH), 1603 (s, Si-Ar), 1547 (w), 1448, 1413 (s, Si-Ar), 1083, 1070 (s, SiOSi), 1031 (s), 956 (w), 843 (s), 799 (vs, Si-O), 772 (vs, Si-O), 719 (w), 712 (w), 662 (vs, Si-O), 649 (vs, Si-O), 618 (s), 593 (w), 473 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

---

## 5.3.2 Synthese und Charakterisierung der Organosilanole

### 5.3.2.1 Darstellung von 1,1,3,3-Tetramesityldisiloxan-1,3-diol (6a)



Basierend auf einer Literaturvorschrift von West *et al.*,<sup>[104]</sup> wird zunächst Mes<sub>2</sub>Si( $\mu$ -O)<sub>2</sub>SiMes<sub>2</sub> (**4a**) (25.0 mg, 0.040 mmol) in THF (0.7 mL) suspendiert und anschließend mit entgastem, deionisiertem Wasser (0.1 mL, 5.55 mmol) versetzt. Daraufhin wird die Reaktionsmischung für drei Tage bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der verbliebene Rückstand wird noch über Nacht im Vakuum getrocknet. Die folgende Aufreinigung erfolgt über Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -78 °C. Der erhaltene Niederschlag wird noch vorsichtig in der Kälte mit *n*-Pentan (2x0.5 mL) gewaschen und nach Trocknen im Hochvakuum wird das Siloxandiol als ein farbloser Feststoff erhalten (19.2 mg, 78 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C):  $\delta$  = 6.59 (s, 8H, *m*-Ar), 5.90 (s, 2H, OH), 2.27 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C):  $\delta$  = 144.8 (s, *o*-CCH<sub>3</sub>), 138.9 (s, *p*-CCH<sub>3</sub>), 134.6 (s, SiC), 129.6 (s, *m*-CH), 24.1 (s, CH<sub>3</sub>), 21.3 (d, *J* = 3.0 Hz, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C):  $\delta$  = 6.59/-37.5 (s), 5.91/-37.5 (s), 2.28/-37.5 (s), 2.17/-37.5 (s) ppm.

HR-ESI-MS für C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*m/z*, -): [M-H]<sup>-</sup> ber. 581.2913, gef 581.2916.

IR (ATR, Diamant):  $\tilde{\nu}$  = 3365 (sbr, SiOH), 3027 (w, CH), 2961 (w, CH), 2923 (w, CH), 2854 (w, CH), 1605 (s, Si-Ar), 1548 (s), 1449 (sbr), 1413 (w), 1376 (w), 1260 (s), 1068 (vs, SiOSi), 1006 (s), 842 (s, SiOH), 795 (vs), 703 (w), 633 (s), 550 (s), 455 (vs) cm<sup>-1</sup>.

IR (ATR, Küvette, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3676 (s, SiOH), 3611 (s, SiOH), 3026 (s, CH), 2962 (s, CH), 2921 (s, CH), 2863 (s, CH), 1606 (vs, Si-Ar), 1548 (s), 1468 (s), 1449 (s), 1413 (s), 1377 (w), 1261 (s), 1235 (s), 1077 (vs, SiOSi), 1028 (vs), 1011 (vs), 924 (w), 849 (vs, SiOH), 633 (s), 597 (w), 565 (w), 552 (s) cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.2.2 Darstellung von $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})\text{Mes}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**6a**•**Et<sub>2</sub>O**)

Für die Röntgenkristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle von **6a**•**Et<sub>2</sub>O** wurden aus einer Lösung von **6a** (30 mg) in wasserfreiem Diethylether (3.0 mL) bei 8 °C erhalten und konnten ohne weitere Aufreinigung analysiert werden (15 mg, 45 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6a** überein.

IR (ATR, Diamant):  $\tilde{\nu}$  = 3600-3200 (sbr, SiOH), 3412 (s, SiOH), 3024 (w), 2973 (s), 2920 (s), 2863 (s), 1605 (s), 1446 (w), 1411 (w), 1234 (w), 1126 (s), 1073 (vs, SiOSi), 1050 (vs), 1026 (vs), 841 (vs), 740 (w), 719 (s), 697 (s) 632 (vs), 548 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2.3 Darstellung von $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})\text{Mes}_2 \cdot \text{DME}$ (**6a**•**DME**)

Für die Röntgenkristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle von **6a**•**DME** wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von **6a** (40 mg) in wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan (5.0 mL) bei Raumtemperatur erhalten und konnten ohne weitere Aufreinigung analysiert werden (30 mg, 67 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6a** überein.

### 5.3.2.4 Darstellung von $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})\text{Mes}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (**6a**•**Dioxan**)

Für die Röntgenkristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle von **6a**•**Dioxan** wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von **6a** (40 mg) in wasserfreiem 1,4-Dioxan (5.0 mL) bei Raumtemperatur erhalten und konnten ohne weitere Aufreinigung analysiert werden (26 mg, 58 %).

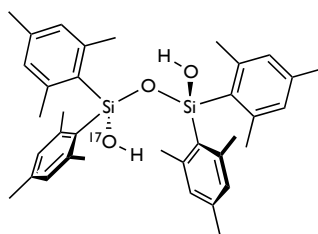
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6a** überein.

---

### 5.3.2.5 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der $^{17}\text{O}$ -, $^{18}\text{O}$ , sowie $^2\text{H}$ -isotopologen 1,1,3,3-Tetramesityldisiloxan-1,3-diole (6b–h)

Die cyclischen Siloxane **4a**, **4b** bzw. **4c** (11.0 mg, 0.020 mmol) werden zunächst in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (0.5 mL) suspendiert und anschließend mit entgastem, de-ionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (0.01 mL, 0.590 mmol) versetzt. Daraufhin wird die Reaktionsmischung für drei Tage bei 60 °C zur Reaktion gebracht und darauffolgend alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand für 16 Stunden im Vakuum getrocknet. Die folgende Aufreinigung erfolgt über Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -78 °C. Der erhaltene Niederschlag wird noch vorsichtig in der Kälte mit *n*-Pentan (1 x 1.0 mL) gewaschen und nach Trocknen im Hochvakuum werden die Siloxandiole als farblose Feststoff erhalten **6b**, **6c**, **6d**, **6e**, **6f**, **6g**, **6h**.

#### 5.3.2.6 Synthese von $\text{Mes}_2\text{Si}(^{17}\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})\text{Mes}_2$ (**6b**)



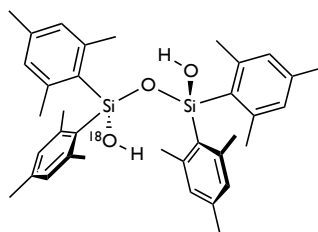
$\text{Mes}_2\text{Si}(^{17}\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})\text{Mes}_2$  (**6b**) wird aus der Umsetzung mit **4a** und  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  erhalten (9.0 mg, 80 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6a** überein.

$^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR (41 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta = 47$  (s), 18 (s, THF) ppm.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Si}_2(^{17}\text{O})\text{O}_2$  ( $m/z$ , -):  $[\text{M-H}]^-$  ber. 582.2949, gef. 582.2916.

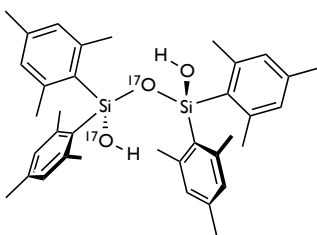
#### 5.3.2.7 Synthese von $\text{Mes}_2\text{Si}(^{18}\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})\text{Mes}_2$ (**6c**)



$\text{Mes}_2\text{Si}(^{18}\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})\text{Mes}_2$  (**6c**) wird aus der Umsetzung mit **4a** und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  erhalten (9.0 mg, 80 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6a** überein.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Si}_2(^{18}\text{O})\text{O}_2$  ( $m/z$ , -):  $[\text{M-H}]^-$  ber. 583.2950, gef. 583.2935.

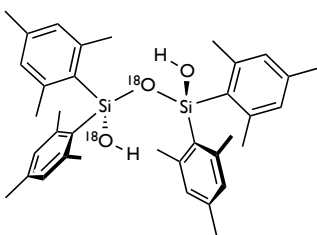
5.3.2.8 Synthese von  $\text{Mes}_2\text{Si}(^{17}\text{OH})(\mu\text{-}^{17}\text{O})\text{Si}(\text{OH})\text{Mes}_2$  (**6d**)

$\text{Mes}_2\text{Si}(^{17}\text{OH})(\mu\text{-}^{17}\text{O})\text{Si}(\text{OH})\text{Mes}_2$  (**6d**) wird aus der Umsetzung mit **4b** und  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten (9.0 mg, 80 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6a** überein.

$^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR (41 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta$  = 86 (s, SiOSi), 49 (s, SiOH), 18 (s, THF) ppm.

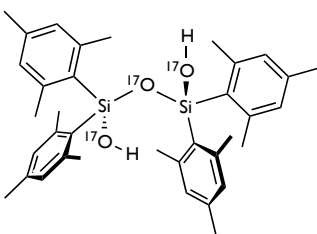
HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Si}_2(^{17}\text{O}_2)\text{O}$  ( $m/z$ , -):  $[\text{M-H}]^-$  ber. 583.2991, gef. 583.2935.

5.3.2.9 Synthese von  $\text{Mes}_2\text{Si}(^{18}\text{OH})(\mu\text{-}^{18}\text{O})\text{Si}(\text{OH})\text{Mes}_2$  (**6e**)

$\text{Mes}_2\text{Si}(^{18}\text{OH})(\mu\text{-}^{18}\text{O})\text{Si}(\text{OH})\text{Mes}_2$  (**6e**) wird aus der Umsetzung mit **4c** und  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten (9.0 mg, 80 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6a** überein.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Si}_2(^{18}\text{O}_2)\text{O}$  ( $m/z$ , -):  $[\text{M-H}]^-$  ber. 585.2992, gef. 585.3032.

5.3.2.10 Synthese von  $\text{Mes}_2\text{Si}(^{17}\text{OH})(\mu\text{-}^{17}\text{O})\text{Si}(^{17}\text{OH})\text{Mes}_2$  (**6f**)

$\text{Mes}_2\text{Si}(^{17}\text{OH})(\mu\text{-}^{17}\text{O})\text{Si}(^{17}\text{OH})\text{Mes}_2$  (**6f**) wird aus der Umsetzung mit **4b** und  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  erhalten (9.0 mg, 80 %).

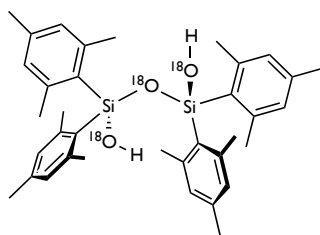
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6a** überein.

$^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR (41 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta$  = 86 (s, SiOSi), 49 (s, SiOH), 18 (s, THF) ppm.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Si}_2^{17}\text{O}_3$  ( $m/z$ , -):  $[\text{M-H}]^-$  ber. 585.3112, gef. 585.3129.

---

#### 5.3.2.11 Synthese von $\text{Mes}_2\text{Si}(^{18}\text{OH})(\mu\text{-}^{18}\text{O})\text{Si}(^{18}\text{OH})\text{Mes}_2$ (**6g**)

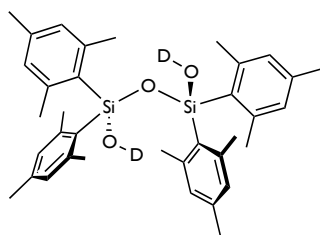


$\text{Mes}_2\text{Si}(^{18}\text{OH})(\mu\text{-}^{18}\text{O})\text{Si}(^{18}\text{OH})\text{Mes}_2$  (**6g**) wird aus der Umsetzung mit **4c** und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  erhalten (9.0 mg, 80 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6a** überein.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Si}_2^{18}\text{O}_3$  ( $m/z$ , -):  $[\text{M-H}]^-$  ber. 587.3035, gef. 587.3024.

#### 5.3.2.12 Synthese von $\text{D}_2$ -1,1,3,3-Tetramesityldisiloxan-1,3-diol (**6h**)



$\text{Mes}_2\text{Si}(\text{OD})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OD})\text{Mes}_2$  (**6h**) wird aus der Umsetzung mit **4a** und  $\text{D}_2\text{O}$  erhalten (9 mg, 80 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6a** überein.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{D}_2\text{O}_3\text{Si}_2$  ( $m/z$ , -):  $[\text{M-D+Cl}]^-$  ber. 617.2664, gef. 617.2681.

**5.3.2.13 Alternative Darstellung von Mes<sub>2</sub>Si(OH)(μ-O)Si(OH)Mes<sub>2</sub> (6a)**

Mes<sub>2</sub>Si(μ-O)<sub>2</sub>SiMes<sub>2</sub> (**4a**) (69 mg, 0.12 mmol) wird zusammen mit Diphenylsilandiol (27 mg, 0.13 mmol) in Benzol (5.0 mL) suspendiert und anschließend mit Triethylamin (12 mg, 0.12 mmol) versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung für zwei Stunden im Ölbad auf 60 °C erwärmt. Nach abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, wird der farblose Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 1.0 mL) bei -30 °C gewaschen. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus wasserfreiem Diethylether bei -30 °C. Nach dem Abfiltrieren der Lösung und Trocknung des Rückstands im Hochvakuum, wird ein farbloser Feststoff erhalten (56 mg, 80 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6a** überein.

**5.3.2.14 Alternative Darstellung von Mes<sub>2</sub>Si(<sup>17</sup>OH)(μ-<sup>17</sup>O)Si(OH)Mes<sub>2</sub> (6d)**

Mes<sub>2</sub>Si(<sup>17</sup>OH)(μ-<sup>17</sup>O)Si(OH)Mes<sub>2</sub> (**6d**) wurde ausgehend von **4b**, analog der zuvor beschriebenen Syntheseroute dargestellt.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindungen **6a** und **6d** überein.

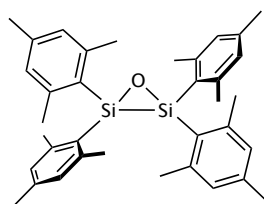
**5.3.2.15 Alternative Darstellung von Mes<sub>2</sub>Si(<sup>18</sup>OH)(μ-<sup>18</sup>O)Si(OH)Mes<sub>2</sub> (6e)**

Mes<sub>2</sub>Si(<sup>18</sup>OH)(μ-<sup>18</sup>O)Si(OH)Mes<sub>2</sub> (**6e**) wurde ausgehend von **4c**, analog der zuvor beschriebenen Syntheseroute dargestellt.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindungen **6a** und **6e** überein.



#### 5.3.2.16 Synthese von 2,2,3,3-Tetramesityl-1,2,3-oxadisiliran (5)

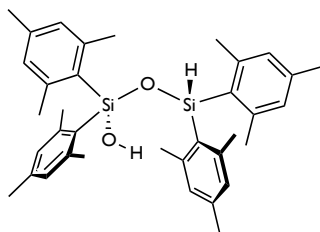


Die Synthese basiert auf einer bereits vorgestellten Synthese von West *et al.* und wurde zum Zwecke der Praxis überarbeitet.<sup>[86]</sup> Zunächst wird Tetramesityldisilene (12.0 mg, 0.02 mmol) in Toluol gelöst (2.0 mL) und drei Mal unter Einfrieren in flüssigem Stickstoff entgast. Anschließend wird Stickstoffmonoxid (ca. 1.5 atm) auf die gefrorene Lösung kondensiert und diese dann vorsichtig auf Raumtemperatur gebracht. Die Reaktionslösung wird noch zur Vervollständigung über Nacht gerührt, worauf sich die eingangs gelbe Lösung entfärbt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, wird der Rückstand mit *n*-Pentan (1.0 mL) bei -30 °C gewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf diesem Weg kann **5** als ein farbloser Feststoff isoliert werden (12 mg, 95 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 6.62 (s, 4H, *m*-Ar), 2.57 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 6.62/-27.3 (s), 2.56/-27.3 (s), 2.03/-27.3 (s) ppm.

#### 5.3.2.17 Darstellung von 1,1,3,3-Tetramesityldisiloxan-1-ol (7a)



Basierend auf einer Literaturvorschrift von West *et al.*,<sup>[234]</sup> wird zunächst Mes<sub>2</sub>Si( $\mu$ -O)SiMes<sub>2</sub> (12.0 mg, 0.02 mmol) in THF (4.0 mL) suspendiert und anschließend mit entgastem, deionisiertem Wasser (80.0  $\mu$ L, 4.44 mmol) versetzt. Daraufhin wird die Reaktionsmischung für drei Tage bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der verbliebene Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt über Umkristallisation aus Diethylether bei -30 °C. Der erhaltene farblose Feststoff wird daraufhin vorsichtig in der Kälte von der Lösung separiert und anschließend im Hochvakuum getrocknet (10.2 mg, 89 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 6.67 (s, 8H, *m*-Ar), 6.32 (d,  $J$  = 215.63 Hz, 1H, Si-H), 2.61 (s, 1H, OH), 2.42 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm.

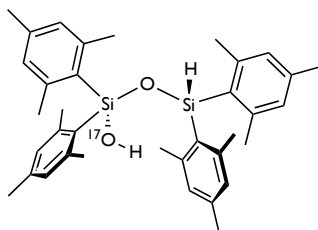
$^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR (300/59.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 6.67/-30.4$  (s), 6.32/-31.4 (d,  $J = 215.63$  Hz, Si-H), 2.42/-30.4 (s), 2.09/-30.4 (s) ppm.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{Si}_2$  ( $m/z$ , -):  $[\text{M}-\text{H}]^-$  ber. 565.2964, gef. 565.2968.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{Si}_2$  ( $m/z$ , +):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  ber. 589.2929, gef. 589.2929;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  ber. 605.2668, gef. 605.2669.

IR (ATR, Diamant):  $\tilde{\nu} = 3678$  (w, SiOH), 3595 (w, SiOH), 3023 (s, CH), 2962 (s, CH), 2920 (s, CH), 2857 (s, CH), 2161 (m, Si-H), 1604 (vs, Si-Ar), 1546 (s), 1468 (s), 1447 (s), 1412 (s), 1376 (w), 1259 (s), 1235 (s), 1073 (vs, SiOSi), 1014 (vs), 925 (w), 842 (s), 797 (vs, SiOH), 691 (s), 630 (s), 597 (w), 564 (w), 550 (s), 497 (w), 448 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2.18 Darstellung von ( $^{17}\text{O}$ )-1,1,3,3-Tetramesityldisiloxan-1-ol (7b)



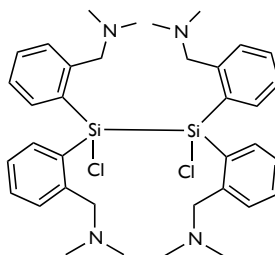
Gemäß der zuvor beschriebenen Synthese von **7a**, wird Silaepoxid **5** (8.6 mg, 0.047 mmol) in THF (0.5 mL) suspendiert und mit  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  (10.0  $\mu\text{L}$ ) versetzt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten (26.6 mg, 99 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **7a** überein.

$^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR (41 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta = 47$  (s, SiOH), 16 (s, THF) ppm.

---

5.3.2.19 Darstellung von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrakis[2-((dimethylamino)methyl)phenyl]disilane (21)

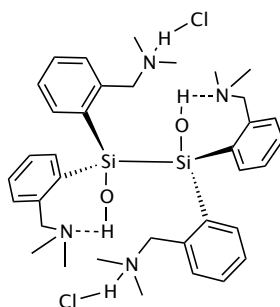


In einem Schlenkkolben mit Glasrührfisch werden Bis-2-((dimethylamino)methyl)phenyldichlorsilane (0.50 g, 1.36 mmol) zusammen mit frisch präpariertem Kaliumgraphit (0.42 g, 3.13 mmol) vorgelegt und darauf anschließend Diethylether (10.0 mL) als Lösemittel kondensiert. Danach wird die Suspension vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt und für sieben Tage gerührt. Anschließend wird das Lösemittel mittels ®Whatman-Filterkanüle abgetrennt, im Vakuum eingengt und der verbliebene Rückstand aus *n*-Pentan (8.0 mL) bei -26 °C umkristallisiert. Nach zwei Tagen wird ein farbloser Niederschlag erhalten, der in der Kälte gewaschen und extrahiert werden kann. Das Produkt ist ein farbloser Feststoff (0.63 g, 70 %).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.13 (dd,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 4H, *m*-Ar), 7.64 (dd,  $J$  = 7.9, 1.3 Hz, 4H), 7.17 (q, 4H), 6.96 (td,  $J$  = 7.5, 1.3 Hz, 4H), 3.46 (dd,  $J$  = 76.7, 14.2 Hz, 8H), 1.93 (s, 24H) ppm.

$^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR (300/59.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.13/-2.7 (s), 7.64/-2.7 (s), 6.96/-2.7 (s) ppm.

### 5.3.2.20 Darstellung von 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-disilandiol-bis hydrochlorid (22)



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird **21** (27.1 mg, 0.041 mmol) in wasserfreiem Toluol (1.0 mL) gelöst und daraufhin mit destilliertem, entgastem Wasser (1.48 µL, 0.082 mmol) versetzt. Das Gemisch wird darauf für zwei Stunden bei 40 °C gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach Beendigung der Reaktion, wird das Lösemittel vom Rückstand abfiltriert und daraufhin noch einmal mit Toluol (0.5 mL) und einmal mit *n*-Pentan (0.5 mL) gewaschen und der Rückstand am Hochvakuum getrocknet. Nach dem Trocknen erhält man einen farblosen, fein pulvrigen Feststoff (24.39 mg, 85 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 10.33 (s, 4H), 7.67 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 4H), 7.48 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 8H), 7.28 (td,  $J$  = 7.5, 1.2 Hz, 4H), 3.87 (dd,  $J$  = 40.3, 13.1 Hz, 8H), 2.39 (s, 24H) ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -70 °C):  $\delta$  = 12.83 (s, 2H), 10.97 (s, 2H), 7.49 (s, 4H), 7.44 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 7.35 (s, 4H), 7.27 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 4.12 – 3.48 (m, 8H), 2.35 (s, 24H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75 MHz, , 25 °C):  $\delta$  = 139.20 (s, *o*-CC), 137.08 (s, *o*-CH), 136.64 (s, *i*-CSi), 132.10 (s, *p*-CH), 131.53 (s, *m*-CH), 128.79 (s, *m*-CH), 62.37 (s,  $\text{CH}_2$ ), 43.18 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^1\text{H}, ^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$  (300/59.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.67/-36.1 (s), 7.48/-36.1 (s), 7.28/-36.1 (s) ppm.

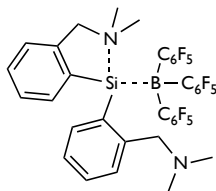
HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_2$  ( $m/z$ , -):  $[\text{M-H}]^-$  ber. 697.2933, gef. 697.2941.

IR (ATR, Diamant):  $\tilde{\nu}$  = 3012 (w), 2945 (w), 2879 (w), 2837 (w), 2500 (w), 2448 (m), 2412 (m), 2378 (m), 1592 (w), 1562 (w), 1465 (m), 1438 (m), 1420 (m), 1408 (m), 1368 (w), 1314 (w), 1265 (m), 1222 (m), 1202 (m), 1180 (m), 1170 (m), 1135 (s), 1107 (vs), 1073 (s), 1035 (m), 1016 (m), 1000 (m), 962 (m), 910 (m), 868 (m), 827 (m), 776 (m), 763 (s), 734 (m), 700 (m), 621 (w), 611 (w), 537 (s), 520 (m), 485 (vs), 470 (m), 454 (m), 435 (m), 420 (s), 415 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

IR (ATR, DCM, 32 scans):  $\tilde{\nu}$  = 3585 (w<sub>br</sub>), 3510 (w<sub>br</sub>), 2361 (m), 2337 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.3 Synthese und Folgereaktionen des Silylen-Lewispaars 32

#### 5.3.3.1 Darstellung von Bis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]silylene-tris(pentafluorphenyl)boran (32)



Zu einer Lösung des Cyclotrisilans **24** (150.0 mg, 0.169 mmol) in wasserfreiem Toluol (5.0 mL) wird bei Raumtemperatur unter starkem Rühren Tris(pentafluorphenyl)boran (259.0 mg, 0.506 mmol) hinzugegeben. Nach 48 stündigem Rühren ist die Reaktion abgeschlossen und die Bildung einer intensiv gelben flüssigen Phase sowie die Bildung eines blassgelben Niederschlags können beobachtet werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand mit -30 °C kaltem Dichlormethan (3x 2.0 mL) gewaschen und das Produkt im HV getrocknet. Durch Umkristallisation aus DCM wird **32** als farbloser Feststoff erhalten (127.0 mg, 93 %). Durch langsames Verdampfen einer gesättigten Toluollösung werden Einkristalle der Verbindung erhalten, die für die Aufnahme einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.30 (dt,  $J$  = 15.6, 7.4 Hz, 4H), 7.20 (ddd,  $J$  = 8.3, 4.3, 1.7 Hz, 2H), 7.06 (td,  $J$  = 7.3, 1.5 Hz, 2H), 3.66 (s, 4H), 2.17 (s, 12H) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta$  = -20.2 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta$  = 149.2 (d,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 236.8 Hz, *o*-C-F), 145.5 (s, *i*-Caryl), 139.9 (d,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 247.2 Hz, *p*-C-F), 138.0 (d,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 248.6 Hz, *m*-C-F), 137.5 (s, *m*-CarylH), 134.7 (m, *ipso*-CarylF), 131.1 (s, CarylH), 127.3 (s, CarylH), 47.7 (s, CH<sub>2</sub>), 42.9 (s, NCH<sub>3</sub>) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta$  = -130.31 (s), -162.12 (t,  $J_{\text{F-F}}$  = 20.3 Hz), -167.00 (t,  $J_{\text{F-F}}$  = 22.6 Hz) ppm.

$^{11}\text{B}, ^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (128/79.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 52 °C):  $\delta$  = -20.2/+50.5 (d,  $^1J_{\text{B-Si}}$  = 58 Hz) ppm.

$^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR (79.5 MHz, 10 kHz, 100 °C):  $\delta$  = 52.2 (q,  $^1J_{\text{B-Si}}$  = 62 Hz) ppm.

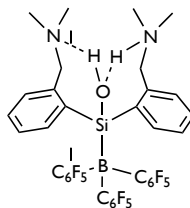
IR (ATR, Diamant, 32 scans):  $\tilde{\nu}$  = 2985 (w, CH), 2950 (w, CH), 2858 (w, CH), 2815 (w, CH), 2782 (w, CH), 2764 (w, CH), 1644 (w, B-Ar), 1515 (m, B-Ar), 1454 (s, Si-B), 1443 (s, Si-B), 1094 (m), 964 (s, Si-B), 844 (m), 754 (w), 746 (w, B-Ar), 665 (w), 526 (w), 511 (w), 480 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

IR (ATR, THF, 32 scans):  $\tilde{\nu}$  = 3029 (m), 2790 (m), 2784 (m), 2715 (w), 2682 (m), 2653 (w), 1513 (m), 1473 (m), 1440 (m), 1366 (m), 1332 (w), 1287 (s), 1249 (s), 1233 (vs), 1220 (s), 1207 (s), 1156 (s), 1137 (s), 1122 (s), 1013 (s), 977 (s), 840 (s), 662 (s), 655 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

LIFDI-MS für C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Si (*m/z*):  $[\text{M}+\text{H}_3\text{O}]^+$  ber. 827.175, gef. 827.163;  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$  ber. 511.985, gef. 511.969;  $[\text{M}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3+\text{OH}]^+$  ber. 313.174, gef. 313.162.

Elementaranalyse (%) ber. für C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Si (808.46 g/mol): C 53.48, H 2.99, N 3.47; gef.: C 52.62, H 2.93, N 2.91.

5.3.3.2 Darstellung von 2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl-2-[(dimethylammonium)methyl]phenylsilanol-tris(pentafluorophenyl)borat (33a)



Zu einer Lösung von **32** (100.0 mg, 0.124 mmol) in wasserfreiem Toluol (5.0 mL) wird unter Rühren entgastes, deionisiertes Wasser (2.2  $\mu$ L, 0.124 mmol) gegeben und daraufhin für 16 Stunden bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2.0 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man einen farblosen Feststoff (quantitative Umsetzung). Durch langsames Verdampfen einer gesättigten Toluol- oder Benzol-Lösung werden Einkristalle der Verbindung erhalten, die für die Aufnahme einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta$  = 11.77 (s, 2H, OH), 7.27–7.08 (m, 6H), 7.00 (td,  $J$  = 7.3, 1.6 Hz, 2H), 3.63 – 3.48 (dd,  $J$  = 12.31 Hz, 4H), 2.44 (s, 12H) ppm.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , -70 °C):  $\delta$  = 11.93 (s, 1H, OH), 11.47 (s, 1H, NH), 7.93 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 7.47 – 7.36 (m, 1H), 7.29 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.18 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.09 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1H), 3.94 (d,  $J$  = 11.8 Hz, 1H), 3.02 (d,  $J$  = 12.1 Hz, 1H), 2.78 (s, 2H), 2.43 (s, 5H), 2.38 (s, 10H), 2.25 (s, 2H) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta$  = -21.9 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta$  = 149.25 (d,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 239.7 Hz, *o*-C-F), 146.18 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 140.03 (s,  $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 138.95 (d,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 251.09 Hz, *p*-C-F), 137.49 (d,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 257.89 Hz, *m*-C-F), 136.99 (s,  $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 132.91 (s,  $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 130.87 (s, *i*-C-F), 129.41 (s,  $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 127.85 (s,  $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 65.33 (s,  $\text{CH}_2$ ), 42.93 (s,  $\text{NCH}_3$ ) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta$  = -127.69 (s), -166.75 (t,  $J_{\text{F-F}}$  = 20.4 Hz), -170.10 (t,  $J_{\text{F-F}}$  = 19.14 Hz) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , -70 °C):  $\delta$  = -119.12, -122.51 (t,  $J$  = 19.9 Hz), -123.35 (t,  $J$  = 18.5 Hz), -129.11 (t,  $J$  = 22.7 Hz), -130.14 (t,  $J$  = 20.1 Hz), -130.76 – -131.78 (m), -163.30 (t,  $J$  = 21.0 Hz), -163.63 (t,  $J$  = 21.2 Hz), -165.26 (t,  $J$  = 21.0 Hz), -166.03 (t,  $J$  = 23.7 Hz), -167.62 (q,  $J$  = 28.5, 27.5 Hz), -167.94 (d,  $J$  = 24.1 Hz), -168.44 – -168.99 (m) ppm.

$^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (128/79.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 52 °C):  $\delta$  = -21.9/10.0 (d,  $^1J_{\text{B-Si}}$  = 73 Hz) ppm.

$^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR (79.5 MHz, 10 kHz, 100 °C):  $\delta$  = 10.4 (q,  $^1J_{\text{B-Si}}$  = 79 Hz) ppm.

IR (ATR, Diamant, 32 Scans):  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 3001 (w), 2956 (w), 2833 (w), 2324 (w), 2215 (w), 2086 (w), 1641 (m), 1510 (s), 1454 (vs), 1380 (w), 1356 (w), 1270 (w), 1260 (w), 1082 (m), 973 (vs), 961 (s), 838 (w), 804 (w), 781 (w), 770 (w), 757 (m), 665 (m), 658 (w), 524 (m), 496 (m), 479 (w), 456 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

IR (ATR, THF, 32 Scans):  $\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 2357 ( $\text{w}_{\text{br}}$ ), 2334 ( $\text{w}_{\text{br}}$ ), 1639 (w), 1511 (s), 1456 (vs),

---

1261 (m), 1015 (w), 977 (s), 963 (w), 807 (w), 782 (w), 770 (w), 757 (w), 665 (w), 658 (w), 649 (w), 532 (w), 524 (w), 496 (w), 479 (w), 456 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

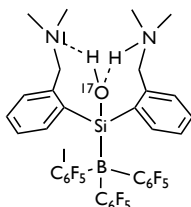
LIFDI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{Si}$  ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. 827.175, gef. 826.996;  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$  ber. 511.985, gef. 511.865;  $[\text{M}-\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$  ber. 313.174, gef. 313.090.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{Si}$  ( $m/z$ , -):  $[\text{M}-\text{H}]^+$  ber. 825.1591, gef. 825.1602.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{Si}$  ( $m/z$ , +):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. 827.1537, gef. 827.1747.

Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{OSi}$  (826.48 g/mol): C 52.32, H 3.17, N 3.39; gef.: C 51.79, H 3.19, N 3.36.

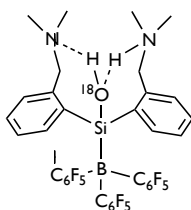
### 5.3.3.3 Darstellung von $(^{17}\text{O})$ -2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl-2-[(dimethylammonium)methyl]phenylsilanol-tris(pentafluorophenyl)borat (**33b**)



Die Synthese erfolgt analog zu der zuvor beschriebenen Darstellung von **33a** unter Verwendung von  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  (äquimolar). Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **33a** überein.

$^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR (41 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 55 °C):  $\delta$  = 41 (s, SiOH), 18 (s, THF) ppm.

### 5.3.3.4 Darstellung von $(^{18}\text{O})$ -2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl-2-[(dimethylammonium)methyl]phenylsilanol-tris(pentafluorophenyl)borat (**33c**)



Die Synthese erfolgt analog zu der zuvor beschriebenen Darstellung von **33a** unter Verwendung von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (äquimolar). Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **33a** überein.

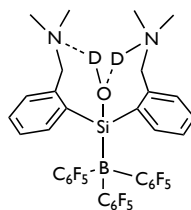
IR (ATR, Diamant, 32 Scans):  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 3001 (w), 2956 (w), 2833 (w), 2324 (w), 2215 (w), 2086 (w), 1641 (m), 1510 (s), 1454 (vs), 1380 (w), 1356 (w), 1270 (w), 1260 (w), 1072 (m), 994 (w), 970 (vs), 961 (s), 838 (w), 770 (w), 757 (m), 665 (m), 658 (w), 524 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

LIFDI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{BF}_{15}\text{N}_2^{18}\text{OSi}$  ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. 829.179, gef. 828.983;  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$  ber. 511.985, gef. 511.865;  $[\text{M}-\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$  ber. 315.178, gef. 315.106.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{BF}_{15}\text{N}_2^{18}\text{OSi}$  ( $m/z$ , -):  $[\text{M}-\text{H}]^+$  ber. 829.1635, gef. 829.1644.

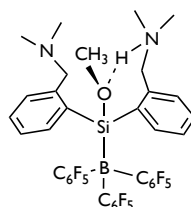
HR-ESI-MS für  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{BF}_{15}\text{N}_2^{18}\text{OSi}$  ( $m/z$ , +):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. 829.1561, gef. 829.1790.

5.3.3.5 Darstellung von  $(^2\text{H})$ -2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl-2-[(dimethylammonium)methyl]phenylsilanol-trispentafluorphenylborat (**33d**)



Die Synthese erfolgt analog zu der zuvor beschriebenen Darstellung von **33a** unter Verwendung von  $\text{D}_2\text{O}$  (äquimolar). Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **33a** überein.

5.3.3.6 Darstellung von 2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl-2-[(dimethylammonium)methyl]phenyl-methoxysilan-trispentafluorphenylborat (**34**)



Zu einer Lösung von **32** (15.0 mg, 0.019 mmol) in wasserfreiem THF (0.5 mL) wird unter Rühren entgast und getrocknetes Methanol (0.6  $\mu\text{L}$ , 0.019 mmol) gegeben und daraufhin für 16 Stunden bei  $60^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2.0 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man einen farblosen Feststoff (quantitative Umsetzung).

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 10.92 (s, 1H, NH), 7.57 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.40 (dd,  $J$  = 7.7, 1.4 Hz, 2H), 7.32 (td,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 7.12 (td,  $J$  = 7.4, 1.4 Hz, 2H), 3.52 (dd,  $J$  = 39.4, 13.1 Hz, 4H), 3.24 (s, 3H), 2.24 (s, 12H) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = -22.3 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 149.13 (d,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 236.6 Hz, *o*-C-F), 142.31 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 140.27 (s,  $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 139.15 (d,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 246.9 Hz, *p*-C-F), 138.66 (s,  $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 137.59 (d,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 244.4 Hz, *m*-C-F), 137.00 (s, *i*-C-F), 131.18 (s,  $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 130.03 (s,  $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 127.98 (s,  $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 63.70 (s,  $\text{CH}_2$ ), 52.59 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 43.99 (s,  $\text{NCH}_3$ ) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = -126.21 – -126.87 (m), -164.42 (t,  $J_{\text{F-F}}$  = 20.4 Hz), -167.92 (t,  $J_{\text{F-F}}$  = 21.8 Hz) ppm.

$^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (128/79.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $55^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = -22.3/12.0 (d,  $^1J_{\text{B-Si}}$  = 74 Hz) ppm.

IR (ATR, Diamant, 32 Scans):  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 2962 (w), 2838 (w), 2768 (w), 1640 (m), 1510 (s), 1454 (vs), 1438 (s), 1410 (w), 1380 (w), 1363 (w), 1272 (m), 1261 (m), 1183 (w), 1106 (m), 1082 (vs), 1044 (s), 1014 (m), 973 (vs), 961 (s), 835 (w), 815 (m), 799 (m), 788 (m), 769 (m), 756 (s), 744 (m), 711 (w), 693 (w), 677 (w), 664 (m), 656 (m)  $\text{cm}^{-1}$

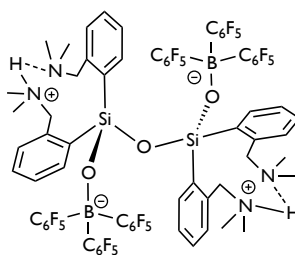


---

HR-ESI-MS für C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>BF<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OSi (*m/z*, -): [M-H]<sup>+</sup> ber. 839.1748, gef. 839.1747.

HR-ESI-MS für C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>BF<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OSi (*m/z*, +): [M+H]<sup>+</sup> ber. 841.1903, gef. 841.1821.

**5.3.3.7 Darstellung von Bis-{2-[(dimethylamino)methyl]phenyl-2-[(dimethylammonium)methyl]phenyl}-siloxandioxido-bis-(trispentafluorphenylborat) (35a)**



In einem Schlenkkolben wird **33a** (10.0 mg, 0.012 mmol) unter Rühren in THF (2.0 mL) gelöst und anschließend zuerst mit NEt<sub>3</sub> (12.6 mg, 0.124 mmol) und dann mit H<sub>2</sub>O (2.2 µL, 0.124 mmol) versetzt. Anschließend wird die Atmosphäre des Kolbens mit Luft (1.0 atm) ersetzt. Daraufhin wird das Gemisch für eine Woche bei 60 °C zur Reaktion gebracht, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der entstandene Rückstand wird zuerst mit kaltem Dichlormethan (2 x 1.0 mL) und dann mit Toluol (2 x 1.0 mL) gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus einer gesättigten THF-Lösung, wird ein farbloser Feststoff erhalten (10.0 mg, 50 %). Langsames Verdampfen einer DME-Lösung bei -26 °C lieferte Kristalle, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C): δ = 12.56 (s, 2H), 8.08 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.01 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 2H), 7.30 (tdd, *J* = 7.5, 4.2, 1.5 Hz, 4H), 7.21 – 7.15 (m, 2H), 7.13 – 7.09 (m, 2H), 6.97 – 6.88 (m, 2H), 6.77 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 4.31 (d, *J* = 13.1 Hz, 2H), 3.72 (d, *J* = 13.1 Hz, 2H), 3.10 (dd, *J* = 13.1, 5.0 Hz, 2H), 2.45 (d, *J* = 2.6 Hz, 6H), 2.21 (s, 6H), 2.02 (dd, *J* = 13.1, 3.8 Hz, 2H), 1.51 (d, *J* = 2.8 Hz, 6H), 1.14 – 1.07 (m, 6H) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (96 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C): δ = -6.8 (s) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C): δ = 149.9 (d, *J* = 12.7 Hz, *o*-C-F), 147.6 (d, *J* = 22.7 Hz, *p*-C-F), 141.9 (s, C<sub>ipso</sub>), 139.8 (s, *i*-C-F), 138.9 (s, C<sub>aryl</sub>), 138.32 (s, C<sub>aryl</sub>), 137.9 (s, C<sub>aryl</sub>), 132.2 (s, C<sub>aryl</sub>), 131.4 (s, C<sub>aryl</sub>), 130.5 (s, C<sub>aryl</sub>), 130.3 (s, C<sub>aryl</sub>), 129.8 (s, C<sub>aryl</sub>), 129.1 (s, C<sub>aryl</sub>), 128.8 (s, C<sub>aryl</sub>), 62.7 (s, CH<sub>2</sub>), 61.7 (s, CH<sub>2</sub>), 44.6 (s, NCH<sub>3</sub>), 44.4 (s, NCH<sub>3</sub>), 42.7 (s, NCH<sub>3</sub>), 42.3 (s, NCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (282 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C): δ = -133.72 (d, *J* = 23.3 Hz), -166.41 (t, *J* = 20.4 Hz), -169.29 (t, *J* = 22.2 Hz) ppm.

<sup>1</sup>H,<sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C): δ = 8.08/- 58.9 (s), 8.01/- 58.9 (s), 7.11/- 58.9 (s), 6.77/- 58.9 (s) ppm.

IR (ATR, Diamant, 32 Scans):  $\tilde{\nu}$  = 3062 (w), 2995 (w), 2962 (w), 2844 (w), 1640 (m), 1590 (w), 1513 (s), 1454 (vs), 1389 (w), 1362 (w), 1276 (m), 1207 (w), 1124 (s), 1086 (vs), 1080 (vs), 1070 (s),

1041 (vs), 1011 (m), 973 (vs), 964 (vs), 949 (m), 892 (w), 879 (w), 837 (w), 799 (w), 768 (m), 761 (s), 749 (m), 742 (w), 734 (m), 727 (m), 721 (w), 696 (m), 680 (s), 668 (m), 655 (w), 633 (w), 610 (w), 602 (w), 575 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{72}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{F}_{30}\text{N}_4\text{O}_3\text{Si}_2$  ( $m/z$ , +):  $[\text{M}-\text{H}]^+$  ber. 1665.3078, gef. 1665.3056;  $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{OSi}]^+$  ber. 841.1539, gef. 841.1549.

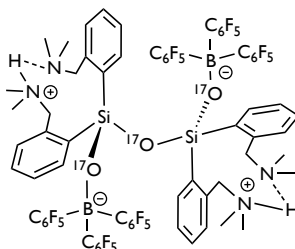
Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{72}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{F}_{30}\text{N}_4\text{O}_3\text{Si}_2$  (1666.94 g/mol): C 51.88, H 3.02, N 3.36; gef. C 52.31, H 3.06, N 3.32.

### 5.3.3.8 Alternative Darstellung von Bis-{2-[(dimethylamino)methyl]phenyl-2-[(dimethylammonium)methyl]phenyl}-siloxandioxido-bis-(trispentafluorphenylborat) (35a)

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden Tetrakis[2(dimethylaminomethyl)phenyl]siloxandiol (50.0 mg, 0.078 mmol) und Tris(pentafluorphenyl)boran (79.6 mg, 0.156 mmol) unter Rühren in wasserfreiem Toluol (3.0 mL) gelöst und anschließend über Nacht bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Bereits nach kurzer Zeit lässt sich die Produktbildung als ein schwach-gelber Niederschlag beobachten, welcher nach Ablauf der Reaktionszeit mit Dichlormethan (2x 0.5 mL) extrahiert wird. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der entstandene Rückstand wird aus einer gesättigten THF-Lösung umkristallisiert. Es wird ein farbloser, feinpulvriger Feststoff erhalten (120.0 mg, 93 %). Langsames Verdampfen einer DME-Lösung bei -26 °C lieferte Kristalle, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **35a** überein.

### 5.3.3.9 Darstellung von ( $^{17}\text{O}$ )Bis-{2-[(dimethylamino)methyl]phenyl-2-[(dimethylammonium)methyl]phenyl}-siloxandioxido-bis-(trispentafluorphenylborat) (35b)



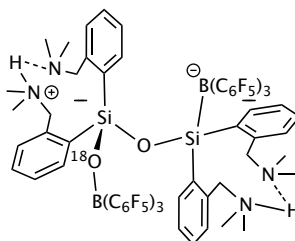
Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt analog zu der zuvor beschriebenen, unter der Verwendung des  $^{17}\text{O}$ -Derivates **9c** als Ausgangsverbindung.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **35a** überein.

$^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR (41 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 55 °C):  $\delta$  = 64 (s, Si-O-Si), 40 (s, Si-O-B), 18 (s, THF) ppm.

---

5.3.3.1 Oxygenierung von **33a** zu Bis-{2-[(dimethylamino)methyl]phenyl-2-[(dimethylammonium)methyl]phenyl}-siloxanoxido-bis-(trispentafluorophenylborat) (**36a**)



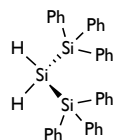
In einem Schlenkkolben wird **33a** (5.0 mg, 0.006 mmol) in THF (0.5 mL) gelöst und anschließend zuerst mit NEt<sub>3</sub> (6.3 mg, 0.062 mmol) und dann mit H<sub>2</sub>O (2.0 µL, 0.110 mmol) versetzt. Anschließend wird die Atmosphäre des Kolbens mit <sup>18</sup>O<sub>2</sub> (0.3 bar) ersetzt. Daraufhin wird das Gemisch für eine Woche bei 60 °C zur Reaktion gebracht, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der entstandene Rückstand wurde direkt in THF (1.0 mL) aufgenommen, mit Acetonitril verdünnt (1:1000) und das Gemisch mittels ESI-MS-Spektrometrie analysiert.

HR-ESI-MS für C<sub>72</sub>H<sub>50</sub>B<sub>2</sub>F<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sup>18</sup>OSi<sub>2</sub> (*m/z*, +): [M+H]<sup>+</sup> ber. 1653.3365 , gef. 1653.3316.

HR-ESI-MS für C<sub>72</sub>H<sub>50</sub>B<sub>2</sub>F<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sup>18</sup>OSi<sub>2</sub> (*m/z*, -): [M-H]<sup>+</sup> ber. 1651.3248 , gef. 1651.3171.

### 5.3.4 Darstellung verschiedener (Halogen)silane

#### 5.3.4.1 Synthese von 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilane (39)

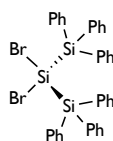


Alternativ zu der präparativ aufwendigeren Synthese nach Hassler,<sup>[128c]</sup> erfolgt die hier beschriebene Synthese ausgehend von 2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilan. Zu einer Suspension von 2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilan (1.42 g, 2.434 mmol) in THF (20 mL) wird langsam bei -45 °C unter starkem Rühren eine Lösung aus LiAlH<sub>4</sub> (92.4 mg, 2.434 mmol) in THF (20 mL) hinzuge tropft. Nach Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und noch für eine Stunde bei unter Rückfluss gekocht. Anschließend werden zunächst alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in Diethylether (15 mL) aufgenommen und mit wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt. Nach dreimaligem Waschen und Extrahieren der organischen Phasen, werden diese vereint und im Vakuum eingeeengt. Zur weiteren Aufreinigung wird der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und mittels Silica-Flash-Säulenchromatographie isoliert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird ein farbloses Pulver erhalten (762 mg, 57 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.63 – 7.55 (m, 6H), 7.51 – 7.45 (m, 12H), 7.13 – 6.99 (m, 12H), 4.04 (s, 2H) ppm.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.48/-15.1 (s), 7.04/-15.1 (s), 4.04/-15.1 (s) ppm.

#### 5.3.4.2 Synthese von 2,2-Dibromhexaphenyltrisilane (40)



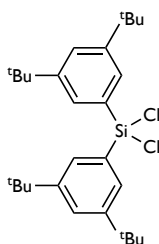
Basierend auf der Synthesevorschrift von Katzenbeisser *et al.*,<sup>[235]</sup> wird eine alternative Synthesewege ausgehend von 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilan beschrieben. Das Trisilan **39** (761 mg, 1.386 mmol) wird zusammen mit NBS (543 mg, 3.050 mmol) in einem Schlenkgefäß vorgelegt und beides in wasserfreiem Toluol (12 mL) gelöst. Anschließend wird das Reaktionslösung für 1.5 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird zunächst mit Toluol (5.0 mL) extrahiert und anschließend aus Ethanol bei 0 °C umkristallisiert. Nach Waschen mit wenig kaltem Ethanol wird das Produkt als farblose Nadeln erhalten (511 mg, 52 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.70 – 7.53 (m, 12H), 7.17 – 7.00 (m, 18H) ppm.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.65/-20.9 (s) ppm.

---

#### 5.3.4.3 Synthese von Dichlorobis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)silan (41)



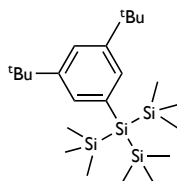
In einem ausgeheizten, mit Argon geflutetem 100-mL-Schlenkkolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, wird 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol (2.00g, 7.429 mmol) in trockenem und entgastem THF (30 mL) vorgelegt. Daraufhin wird das Lösung mithilfe eines Kältebads auf -78 °C temperiert und konstant gehalten. Anschließend wird mittels des Tropftrichters *t*BuLi in *n*-Pentane (1.7 M, 14.858 mmol) über einen Zeitraum von 30 min zugetropft, wobei die Temperatur -75 °C nicht übersteigen sollte. Anschließend wird noch für weitere zwei Stunden in der Kälte gerührt. In der Zwischenzeit wird der Tropftrichter mit einer Lösung Tetrachlorsilan (0.631 g, 3.715 mmol) in wasserfreiem und entgastem THF (10 mL) befüllt. Diese wird anschließend über einen Zeitraum von 15 min zu der Reaktionslösung hinzugetropft und noch für eine weitere Stunde in der Kälte gerührt. Nach Entfernen des Kältebads lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur aufwärmen und filtriert vom entstandenen Feststoff ab. Nun wird das Filtrat im Hochvakuum eingengt und alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird in wasserfreiem *n*-Pentan (60 mL) suspendiert und mittels eines Glasfaserfilters filtriert und der verbliebene Rückstand wird noch mit *n*-Pentan (2 x 20 mL) gewaschen. Nach Entfernen des *n*-Pentan im Hochvakuum, wird der Rückstand in trockenem Diethylether aufgenommen, bis eine gesättigte Lösung erhalten wird. Anschließende Umkristallisation bei -78 °C liefert das Produkt als einen farblosen Niederschlag, der noch mit kaltem Diethylether (2x2 mL) gewaschen wird. Der farblose Feststoff wird abschließend im Hochvakuum getrocknet (1.23 g, 70 %).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta$  = 8.04 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 4H), 7.68 (t,  $J$  = 1.9 Hz, 2H), 1.25 (s, 36H) ppm.

$^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR (300/59.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.04/3.3 (s) ppm.

HR-ESI-MS für  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Si}$  nach Spülen mit Methanol ( $m/z$ , +):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. 469.3502, gef. 469.3499;  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  ber. 486.3767, gef. 486.3765,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  ber. 491.3321, gef. 491.3318.

5.3.4.4 Darstellung von 2-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilane (13)



In einem ausgeheiztem und mit Argon gespültem 25-mL-Schlenkgefäß wird zunächst Hypersilylkalium (500 mg, 1.744 mmol) in trockenem und entgastem Toluol (7.0 mL) vorgelegt und die Reaktionslösung auf konstante -70 °C temperiert. Anschließend wird vorsichtig unter starkem Rühren, eine Lösung aus 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol (468.00 mg, 1.779 mmol) in THF (4.0 mL) mit Hilfe einer Spritze hinzuge tropft, wobei die Temperatur nicht über -65 °C steigen sollte. Nach der Zugabe, wird noch 30 min in der Kälte gerührt und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, wird der Rückstand zunächst in Diethylether (10.0 mL) suspendiert und anschließend unter starkem Rühren mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (2.0 M) versetzt. Das Gemisch wird in eine Schütteltrichter überführt und die organische Phase wird daraufhin zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Abschließend werden die vereinigten wässrigen Phasen noch einmal mit Diethylether extrahiert und darauf alle organischen Phasen vereint und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand mittels Silica-Säulenchromatographie aufgereinigt, wobei *n*-Pentan als mobile Phase dient. Das Trisilan kann als farbloses Öl isoliert werden (381 mg, 50 %).

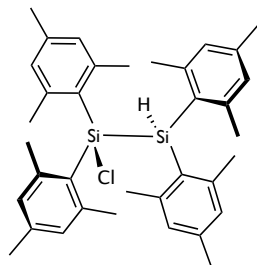
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C)  $\delta$  = 7.35 – 7.32 (m, 3H), 1.32 (s, 18H), 0.25 (d,  $J$  = 1.0 Hz, 27H) ppm.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C):  $\delta$  = 7.4/-78.7 (s), 0.25/-78.7 (s), 0.25/-14.9 (s) ppm.

---

### 5.3.5 Syntheseveruche subvalenter Silizium-Verbindungen

#### 5.3.5.1 Reduktion von Dimesityldichlorsilan (18)



Zu einer Lösung von **14** (425 mg, 1.26 mmol) in THF (2.0 mL) wird bei -78 °C unter Rühren langsam eine Lösung von Natriumnaphthalinid (0.46 M) in THF (6.0 mL) hinzuge tropft. Bei Zugabe ist eine Entfärbung der tiefgrünen Lösung zu beobachten. Nach Rühren der Reaktionslösung für eine Stunde in der Kälte, wird die Lösung noch weitere 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird der farblose Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 1.0 mL) gewaschen und darauf überschüssiges Naphthalin mittels Sublimation entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde mithilfe einer Flash-Chromatographie-Säule und *n*-Pentan aufgereinigt, wobei zuerst überschüssiges Edukt abgetrennt wurde. Umkristallisation aus Toluol/*n*-Pentan (1:1) lieferte den farblosen Feststoff **18** (100 mg, 16 %). Überschiebung einer Toluollösung mit *n*-Pentan, lieferte farblose Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

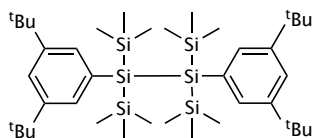
$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta$  = 6.68 (s, 4H), 6.64 (s, 4H), 5.87 (s, 1H), 2.36 (s, 12H), 2.07 (s, 24H) ppm.

$^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR (300/59.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 6.68/-52.9 (s), 5.87/-52.9 (d,  $J$  = 183 Hz), 5.87/2.4 (s), 2.08/-52.9 (s) ppm.

#### 5.3.5.2 Reduktion von 2,2-Dichlorhexaphenyltrisilan (42)

Zu einer Lösung von **15** (80 mg, 0.13 mmol) in THF (3.0 mL) wird bei -78 °C unter Rühren langsam eine Lösung von Natriumnaphthalinid (0.352 M) in THF (4.0 mL) hinzuge tropft. Bei Zugabe ist eine Entfärbung der tiefgrünen Lösung zu beobachten, wobei sich die Lösung zunächst gelb, dann braun und final rot färbt. Nach Rühren der Reaktionslösung für zwei Stunden in der Kälte, wird die Lösung noch weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird der farblose Rückstand mit Toluol (6.0 mL) extrahiert und darauf überschüssiges Naphthalin mittels Sublimation entfernt. Nach Abziehen des Lösemittels wird der verbliebene Rückstand aus Diethylether (7.0 mL) umkristallisiert, wobei zuerst überschüssiges Edukt abgetrennt wurde. Nach Filtration des entstandenen Feststoffes, wird ein Produktgemisch aus dem Hydridochlorsilans und Hexaphenyldisiloxan erhalten.

### 5.3.5.3 Photolytische Reduktion von 2-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilane (**17**)



Das Disilan **13** (15 mg, 0.034 mmol) wird in einem Young-NMR-Rohr in einer Mischung aus THF (0.2 mL) und *n*-Heptan (0.3 mL) gelöst und drei Mal mittels „freeze-pump-thaw“-Methode entgast. Anschließend wird die Lösung unter Stickstoffkühlung bei -90 °C für zwei Tage im UV-Reaktor bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurden alle Flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch analysiert. Die Hauptverbindung der Bestrahlungsreaktion wurde anhand der NMR-Spektren als **17** charakterisiert, konnte jedoch nicht als solches isoliert werden.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta$  = 7.34 (s, 4H), 7.30 (s, 2H), 1.32 (s, 36H), 0.19 (s, 36H) ppm.

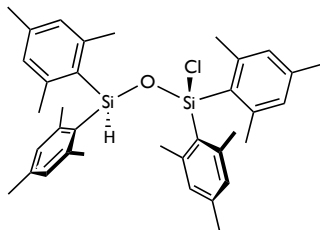
$^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR (300/59.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.30/-63.9 (s), 0.19/-63.9 (s), 7.34/-6.5 (s), 0.19/-6.5 (s) ppm.



---

### 5.3.6 Reaktivitätsversuche gegenüber diversen Organosilizium-Verbindungen

#### 5.3.6.1 Umsetzung von Mes<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O (19)



Zu einer Lösung von Dimesityldichlorsilan (4.05 g, 12.00 mmol) in wasserfreiem THF (6.0 mL) wird unter starkem Rühren bei -5 °C H<sub>2</sub>O (108.1 µL, 6.00 mmol) in THF (6.0 mL) hinzuge tropft. Nachdem die Reaktionslösung für drei Stunden unter Rückfluss gekocht hat, werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Sublimation des Rückstandes bei 135 °C im Hochvakuum verbleibt ein Gemisch aus Edukt und dem Monohydrolyseprodukt 1-Chlor-1,1,3,3-tetramesityldisiloxane.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 6.87 – 6.80 (m, 4H), 6.77 (dt,  $J$  = 5.5, 3.7 Hz, 4H), 6.07 (s, 1H), 3.24 (s, 12H), 2.12 (s, 24H) ppm.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 6.75/-43.5 (s), 6.07/-43.5 (d,  $J$  = 200.9 Hz), 2.12/-43.5 (s), 6.63/7.1 (s), 6.47/7.1 (s), 2.94/7.1 (s), 2.85/7.1 (s) ppm.

#### 5.3.6.2 Umsetzung von (Ph<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O (20)

Zu einer Lösung von Bis-(triphenylsilyl)-dichlorsilan (100 mg, 0.162 mmol) in DCM (5.0 mL) wird H<sub>2</sub>O (5.8 µL, 0.324 mmol) hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird das Produktgemisch am Hochvakuum getrocknet und anschließend mit *n*-Pentan gewaschen (2 x 1.0 mL). Der farblose Rückstand wird anschließend aus DCM (4.0 mL) umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle von **20** (40.66 mg, 71 %). Überschichtung einer DCM-Lösung mit *n*-Pentan, lieferte farblose Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 7.63 – 7.50 (m, 20H), 7.15 – 6.99 (m, 19H), 5.83 (s, 2H) ppm.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.59/-23.6 (s), 7.54/-18.7 (s), 7.04/-18.7 (s), 5.83/-18.7 (s) ppm.

### 5.3.6.3 Umsetzung von Tetramesitylsiloxandiol (**6a**) mit D<sub>2</sub>O

Zu einer Lösung von **6a** (10.0 mg, 0.017 mmol) in [D<sub>8</sub>]THF (0.4 mL) wird D<sub>2</sub>O (3.4 µL, 0.170 mmol) hinzugegeben und anschließend das Gemisch auf 60 °C für 20 h erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand erneut in [D<sub>8</sub>]THF gelöst. Die Aufnahme eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bestätigt den quantitativen Austausch der Hydroxidprotonen.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **6h** überein.

### 5.3.6.4 Umsetzung von Tetramesitylsiloxandiol (**6a**) mit LiOH und Ph<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>

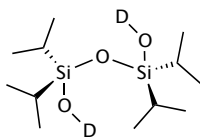
Zu einer Lösung von **6a** (10.0 mg, 0.017 mmol) in [D<sub>8</sub>]THF (0.5 mL) wird LiOH (0.4 mg, 0.170 mmol) hinzugegeben und anschließend das Gemisch auf 65 °C für 72 h erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand erneut in [D<sub>8</sub>]THF gelöst. Die Aufnahme eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zeigt, dass keine Umsetzung mit der Base stattgefunden hat. Anschließend wurde Diphenylsilandiol (3.7 mg, 0.017 mmol) addiert und das Gemisch für 24 h bei 60 °C in [D<sub>8</sub>]THF (0.5 mL) erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird neben dem Edukt **6a** nur die cyclischen Kondensationsprodukte des Diphenylsilandiols isoliert.

### 5.3.6.5 Umsetzung von Tetramesitylsiloxandiol (**6a**) mit 1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)naphthalin

Zu einer Lösung von **6a** (13.4 mg, 0.023 mmol) in [D<sub>8</sub>]THF (0.5 mL) wird 1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)naphthalin (8.0 mg, 0.170 mmol) hinzugegeben und anschließend das Gemisch auf 66 °C für 72 h erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand erneut in [D<sub>8</sub>]THF gelöst. Die Aufnahme eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zeigt, dass keine Umsetzung mit der Base stattgefunden hat.

---

#### 5.3.6.6 Umsetzung von Tetraisopropylsiloxandiol (8a) mit D<sub>2</sub>O



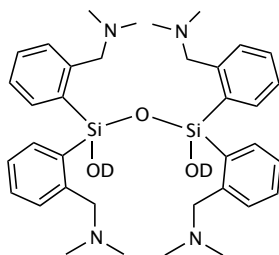
Zu einer Lösung von Tetraisopropylsiloxandiol (20.0 mg, 0.072 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) wird D<sub>2</sub>O (0.05 mL) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 16 Stunden auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand erneut in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen. Eines in Folge aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR Spektrum bestätigt den vollständigen Austausch der Hydroxylprotonen gegen Deuteriumatome.

IR (ATR, Diamant, 32 Scans):  $\tilde{\nu}$  = 2948 (s), 2892 (s), 2866 (s), 2456 (sbr, D<sub>2</sub>O), 2363 (s, OD), 2341 (m, OD), 1461 (s), 1383 (w), 1363 (vw), 1250 (w), 1163 (w), 1082 (vs, Si-O-Si), 1057 (vs), 996 (s), 881 (vs), 833 (vs), 770 (s), 704 (m), 673 (vs), 600 (s), 531 (m), 503 (m), 498 (m), 484 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 5.3.6.7 Umsetzung von Tetraisopropylsiloxandiol (8a) mit H<sub>2</sub><sup>17</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O

Zu einer Lösung von Tetraisopropylsiloxandiol (14.6 mg, 0.053 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) wird H<sub>2</sub><sup>17</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (1.0 µL, 0.053 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für fünf Tage auf 80 °C erhitzt. In Folge durchgeführte NMR spektroskopische als auch ESI-MS-spektrometrische Untersuchungen belegen, dass kein Austausch der Sauerstoffatome stattgefunden hat.

### 5.3.6.8 Umsetzung von 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (**9a**) mit D<sub>2</sub>O zu **9b**

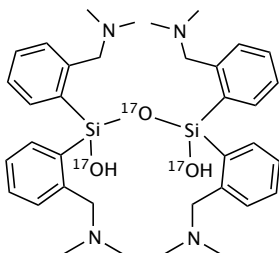


Die Synthese von **9b** entspricht der zuvor beschriebenen Darstellung von **9c** unter Verwendung von D<sub>2</sub>O.

Die aufgenommene Analytik stimmt mit den Literaturdaten überein.<sup>[121]</sup>

IR (ATR, Diamant, 32 Scans):  $\tilde{\nu}$  = 3056 (w), 2999 (w), 2969 (w), 2942 (w), 2850 (w), 2831 (w), 2811 (w), 2781 (w), 2765 (w), 2755 (w), 2723 (w), 2711 (w), 2200 (w<sub>br</sub>), 1590 (w), 1565 (w), 1464 (m), 1453 (m), 1434 (m), 1366 (m), 1311 (w), 1261 (m), 1253 (m), 1202 (w), 1175 (m), 1148 (w), 1127 (m), 1095 (m), 1078 (s), 1063 (vs), 1043 (s), 1037 (s), 1025 (s), 1002 (s), 977 (w), 968 (w), 908 (vs), 879 (m), 848 (m), 838 (s), 818 (m), 801 (m), 754 (vs), 745 (s), 733 (m), 691 (m), 667 (w), 622 (w), 615 (w), 526 (s), 512 (s), 469 (s), 441 (s), 415 (s), 409 (s), 406 (s) cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.6.9 Umsetzung von 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (**9a**) mit H<sub>2</sub><sup>17</sup>O zu **9c**



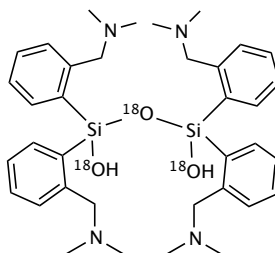
Zu einer Lösung von Siloxandiol **9a** (20 mg, 0.031 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) wird H<sub>2</sub><sup>17</sup>O (1.64 µL, 0.096 mmol) addiert und über Nacht bei 60 °C erhitzt. Anhand von NMR-spektroskopischen Messungen, lässt sich die Bildung des Silandiols **10b** nachweisen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, wird der Rückstand in THF aufgenommen und die Probe für 24 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend werden erneut alle flüchtigen Bestandteile entfernt und erneut in THF refluxiert. Dieser Zyklus wird solange wiederholt, bis nach sieben Tagen die quantitative Kondensation zu dem Siloxandiol **9c** detektiert werden kann. Das Produkt ist ein farbloser Feststoff.

Die aufgenommene Analytik stimmt mit den Literaturdaten überein.<sup>[121]</sup>

<sup>17</sup>O{<sup>1</sup>H}-NMR (41 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 55 °C): δ = 65 (s, Si-O-Si), 48 (s, Si-OH) ppm.

---

**5.3.6.10 Umsetzung von 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (9a) mit H<sub>2</sub><sup>18</sup>O zu 9d**



Die Synthese von **9d** entspricht der zuvor beschriebenen Darstellung von **9c** unter Verwendung von H<sub>2</sub><sup>18</sup>O.

Die aufgenommene Analytik stimmt mit den Literaturdaten überein.<sup>[121]</sup>

IR (ATR, Diamant, 32 Scans):  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 2977 (w), 2949 (w), 2864 (w), 2823 (w), 2778 (w), 2279 (w<sub>br</sub>), 1590 (w), 1564 (w), 1461 (m), 1435 (m), 1363 (m), 1310 (w), 1252 (m), 1203 (m), 1175 (m), 1160 (m), 1127 (s), 1094 (s), 1077 (s), 1039 (s), 1027 (m), 1004 (s), 938 (s), 884 (m), 750 (vs), 689 (s), 667 (m), 636 (m), 622 (m), 533 (s), 487 (vs), 460 (s), 436 (s), 410 (s) cm<sup>-1</sup>.

**5.3.6.11 Umsetzung von 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (9a) mit 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP)**

Zu einer Lösung von Siloxandiol **9a** (12.0 mg, 0.019 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) wird DMAP (5.0 mg, 0.038 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für zehn Tage auf 60 °C erhitzt. In Folge durchgeführte NMR spektroskopische Untersuchungen belegen die Bildung eines Gleichgewichtes zwischen dem Silandiol **10a** und den Edukt **9a**. Überschichten der Lösung mit *n*-Pentan lieferte ausschließlich Einkristalle der freien Base DMAP.

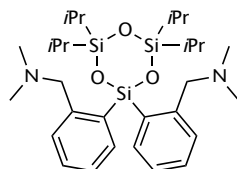
**5.3.6.12 Umsetzung von 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (9a) mit LiOH**

Zu einer Lösung von Siloxandiol **9a** (10.0 mg, 0.016 mmol) in [D<sub>8</sub>]THF (0.6 mL) wird LiOH (2.2 mg, 0.092 mmol) addiert und die Reaktionslösung für zehn Tage auf 60 °C erhitzt. In Folge durchgeführte NMR spektroskopische Untersuchungen belegen die Bildung komplexer, polymerer Strukturen. Versuche der Extraktion mit Diethylether führten bei keinem Versuch zur Isolierung eines identifizierbaren Produkts.

### 5.3.6.13 Reaktivität von 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (**9a**) gegenüber Diphenylsilandiol

Siloxandiol **9a** (20.0 mg, 0.031 mmol) wird mit Diphenylsilandiol (6.7 mg, 0.031 mmol) versetzt und in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) gelöst. Anschließend wird die Reaktionsmischung für sieben Tage bei 60 °C zur Reaktion gebracht und anschließend NMR-spektroskopisch analysiert. Neben der Bildung des Siloxandiols **10a**, kann die Darstellung der cyclischen Phenylsiloxane (Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub> (n = 3, 4) ausgehend von Diphenylsilandiol nachgewiesen werden. Die gemessenen NMR-Verschiebungen stimmen mit denen der Literatur überein.

### 5.3.6.14 Reaktivität von 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (**9a**) gegenüber Tetraisopropylsiloxandiol zu **11**



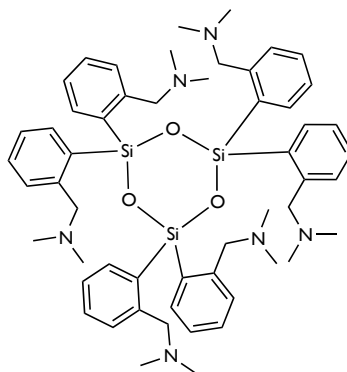
Eine Lösung von Tetraisopropylsiloxandiol (8.6 mg, 0.031 mmol) und Siloxandiol **9a** (20.0 mg, 0.031 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) wird für eine Woche bei 60 °C zur Reaktion gebracht und anschließend NMR-spektroskopisch charakterisiert. Dabei zeigt sich die Bildung eines heterogen substituierten Cyclosiloxans, welches als Struktur **11** vorgeschlagen wurde. Aufgrund der ähnlichen Löslichkeit der Edukte und Nebenprodukte, gelang es nicht die Verbindung zu isolieren.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 8.30 (m, 8H), 7.39 (m, 8H), 3.51 (s, 4H), 1.25 (h, 24H), 1.10 (s, 4H) ppm.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 8.30/-44.2 (s), 7.39/-44.2 (s), 3.51/-44.2 (s), 1.25/-20.7 (s) ppm.

---

5.3.6.15 Kondensation von 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (9a) zu 12



Das Siloxandiol **9a** (15 mg, 0.02 mmol) wird in wässrigem Dimethylformamid (0.5 mL) gelöst und für 72 h auf 90 °C erhitzt. Nach Beenden der Reaktionszeit, werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand daraufhin in Benzol aufgenommen. Langsame Kristallisation aus DMF/Pentan (1:1) lieferte Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturaufklärung geeignet waren.

Die gemessenen NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[121]</sup>

### 5.3.7    Reaktivitätsuntersuchungen von Hexakis[(((dimethylamino)methyl)phenyl)cyclotrisilan (24)]

#### 5.3.7.1    Photolytische                      Spaltung                      von                      1,1,2,2,3,3-Hexakis[2- (((dimethylamino)methyl)phenyl)cyclotrisilan (24)]

Das Trisilan **24** (30.0 mg, 0.034 mmol) wird in einem Young-NMR-Glasrohr in einer Mischung aus *n*-Heptan (0.6 mL) und [D<sub>8</sub>]THF (0.05 mL) gelöst und anschließend für 96 Stunden in einem Rayonett-Reaktor bei einem UV-Maximum von  $\lambda = 254$  nm bestrahlt. Nach Beendigung der Bestrahlungszeit ist eine gelb-färbung der Lösung zu beobachten. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und daraufhin erneut in [D<sub>8</sub>]THF (0.4 mL) gelöst. Anhand einer anschließenden NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung, wird die quantitative Umsetzung des Edukts zu vier neu gebildete Produkten bestätigt. Die Auftrennung des Produktgemisches durch fraktionierte Kristallisation bei tiefen Temperaturen zeigte sich erfolglos. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war auch nach Aufarbeitung nicht eindeutig interpretierbar.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta = -23.3/7.64$  (s),  $-23.3/2.67$  (s),  $-15.1/7.84$  (s),  $-15.1/2.62$  (s),  $-6.5/7.81$  (s),  $-6.5/3.68$  (s),  $-6.5/2.84$  (s),  $-6.5/2.69$  (s),  $4.6/7.74$  (s),  $4.6/3.68$  (s) ppm.

#### 5.3.7.2    Umsetzung von 1,1,2,2,3,3-Hexakis[2-(((dimethylamino)methyl)phenyl)cyclotrisilan (24)] mit O<sub>2</sub> zu **12**

In einem Young-NMR-Glasrohr wird **24** (22.0 mg, 0.025 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) gelöst und das Gefäß daraufhin dreimal mittels „freeze-pump-thaw“-Technik entgast. Anschließend wird Sauerstoff (1.0 atm) einkondensiert und die Reaktionsmischung vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird die Lösung noch für 16 h bei 60 °C temperiert, wodurch eine Entfärbung der schwach gelbe Lösung zu beobachten ist. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wird daraufhin erneut in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) gelöst. Die folgende NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte die quantitative Umsetzung des Trisilans zu dem Cyclosiloxan **12**.

Die gemessenen NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[121]</sup>



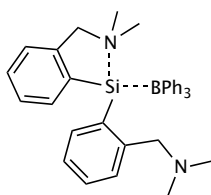
---

### 5.3.7.3 Umsetzung von 1,1,2,2,3,3-Hexakis[2-((dimethylamino)methyl)phenyl]cyclotrisilan (**24**) mit N<sub>2</sub>O zu **25**

In einem Young-NMR-Glasrohr wird **24** (22.0 mg, 0.025 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) gelöst und das Gefäß daraufhin dreimal mittels „freeze-pump-thaw“-Technik entgast. Anschließend wird Sauerstoff (1.0 atm) einkondensiert und die Reaktionsmischung vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird die Lösung noch für 16 h bei 60 °C temperiert, wodurch eine Entfärbung der schwach gelbe Lösung zu beobachten ist. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wird daraufhin erneut in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) gelöst. Die folgende NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte die quantitative Umsetzung des Trisilans zu einer Reihe oxygenierter Produkte, wobei das Cyclotrisiloxan **12** sowie das Cyclodisiloxan **25** als Hauptprodukte identifizierbar sind.

Die gemessenen NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[121]</sup>

### 5.3.7.4 Umsetzung von 1,1,2,2,3,3-Hexakis[2-((dimethylamino)methyl)phenyl]cyclotrisilan (**24**) mit BPh<sub>3</sub>



In einem ausgeheizten Schlenkgefäß wird zunächst **24** (20.0 mg, 0.023 mmol) und Triphenylboran (16.3 mg, 0.068 mmol) vorgelegt und daraufhin vollständig in Toluol (0.6 mL) gelöst. Anschließend wird die Reaktionslösung für 24 h bei 80 °C gerührt wodurch die Bildung eines farblosen Niederschlages zu beobachten ist. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Lösung vom Rückstand abfiltriert und noch einmal mit kaltem Toluol (2x0.2 mL) gewaschen. Der verbliebene farblose Rückstand wird darauf im Hochvakuum getrocknet, danach in THF suspendiert und anschließend NMR-spektroskopisch analysiert. Das entstandene Silylen-Boran ist nur wenige Tage in Lösung stabil und reagiert weiter zu dem Transarylierungsprodukt **29**.

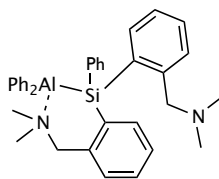
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C)  $\delta$  = 7.81 – 7.76 (m, 1H), 7.58 – 7.51 (m, 1H), 7.43 – 7.33 (m, 3H), 7.28 (ddd,  $J$  = 5.7, 2.3, 1.3 Hz, 6H), 7.22 (s, 1H), 7.20 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 1H), 7.17 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 1H), 7.16 – 7.12 (m, 1H), 7.09 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 1H), 7.07 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 1H), 7.05 – 6.93 (m, 4H), 6.90 – 6.83 (m, 1H), 6.68 (dt,  $J$  = 7.3, 1.0 Hz, 1H), 4.06 – 3.79 (q, 4H), 2.59 (s, 6H), 2.55 (s, 6H) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (96 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C):  $\delta$  = -9.6 (s) ppm.

<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-HMBC-NMR (300/59.6 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C):  $\delta$  = 2.55/38.4 (s) ppm.

<sup>11</sup>B, <sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (128/79.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 52 °C):  $\delta$  = -9.6/39.0 (s) ppm.

### 5.3.7.5 Umsetzung von 1,1,2,2,3,3-Hexakis[2-((dimethylamino)methyl)phenyl]cyclotrisilan (**24**) mit $\text{AlPh}_3$

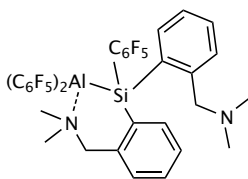


In einem ausgeheizten Schlenkgefäß wird **24** (20.0 mg, 0.023 mmol) in Toluol (0.6 mL) gelöst und anschließend mit  $\text{AlPh}_3 \cdot \text{Dibutyletherat}$  (1.0 M, 76.5  $\mu\text{L}$ ) versetzt. Die Reaktionslösung wird zunächst für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wird das Gemisch für 8 Tage auf 80 °C temperiert und danach im Hochvakuum eingengt. Der farblose Rückstand wird noch mit *n*-Pentan/DCM (2x0.2 mL) gewaschen und daraufhin im Vakuum getrocknet. Der verbliebene pulvrige Rückstand wird in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  aufgenommen und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Dabei wird die Verbindung **27** als Hauptprodukt vorgeschlagen.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 25 °C)  $\delta$  = 7.81 – 7.73 (m, 4H), 7.52 (dt,  $J$  = 7.3, 2.3 Hz, 4H), 7.38 – 7.05 (m, 11H), 7.04 – 6.96 (m, 4H), 3.73 (d,  $J$  = 13.4 Hz, 2H), 3.34 – 3.23 (m, 2H), 1.74 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 12H) ppm.

$^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR (300/59.6 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.73/-29.9 (s), 7.73/-29.9 (s), 6.99/-29.9 (s) ppm.

### 5.3.7.6 Umsetzung von 1,1,2,2,3,3-Hexakis[2-((dimethylamino)methyl)phenyl]cyclotrisilan (**24**) mit $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$



In einem ausgeheizten Schlenkgefäß wird **24** (15.0 mg, 0.017 mmol) und Tris(pentafluorophenyl)alan • Toluol (29.1 mg, 0.051 mmol) vorgelegt und daraufhin vollständig in Toluol (0.6 mL) gelöst. Anschließend wird die Reaktionslösung für 7 Tage bei 80 °C gerührt, wodurch die langsame Entfärbung der Lösung zu beobachten ist. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Lösung vollständig eingengt. Der verbliebene farblose Rückstand wird darauf im Hochvakuum getrocknet, danach in mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x0.2 mL) extrahiert. Nach dem erneuten trocknen im Hochvakuum wird der Feststoff in Toluol aufgenommen und anschließend NMR-spektroskopisch analysiert. Dabei wird die Verbindung **31** als Hauptprodukt vorgeschlagen.

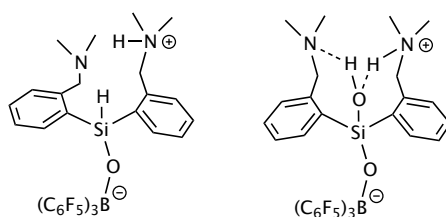
$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 25 °C)  $\delta$  = 7.29 – 6.76 (m, 8H), 3.90 (s, 2H), 3.28 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 2H), 1.88 (s, 6H), 1.74 (s, 6H) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 25 °C):  $\delta = -120.65$  (dd,  $J = 28.5, 12.0$  Hz),  $-122.60$  (ddd,  $J = 57.2, 29.0, 12.0$  Hz),  $-152.62$  (t,  $J = 19.6$  Hz),  $-157.05$  (t,  $J = 19.5$  Hz),  $-160.96 - -161.32$  (m),  $-163.32 - -163.94$  (m) ppm.

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (78 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ )  $\delta = 114$  (s) ppm.

$^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR (300/59.6 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 25 °C):  $\delta = 7.10/-52.2$  (s),  $3.90/-52.2$  (d,  $J = 273$  Hz),  $1.98/-52.2$  (s),  $1.74/-52.2$  (s) ppm.

**5.3.7.7 Umsetzung von 1,1,2,2,3,3-Hexakis[2-((dimethylamino)methyl)phenyl]cyclotrisilan (24) mit  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zu 37 und 38**



Zu einer Lösung von **32** (100.0 mg, 0.112 mmol) in Toluol (1.0 mL) wird langsam bei -60 °C eine Lösung von Tris(pentafluorphenyl)boran-monohydrat (178.8 mg, 0.337 mmol) in Toluol (2.0 mL) hinzugegeben. Unmittelbar nach der Zugabe lässt sich die rasche Entfärbung der Lösung, begleitet durch Gasentwicklung beobachten. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 min in der Kälte gerührt, daraufhin das Kältebad entfernt und anschließend noch weitere 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, wird der farblose Rückstand mit *n*-Pentan (2 x 2.0 mL) extrahiert und anschließend im Vakuum getrocknet. Anschließende NMR-spektroskopische Untersuchungen des farblosen Rückstands zeigen die Bildung eines Produktgemisches zweier Hauptprodukte. Verschiedene Versuche das Gemisch zu trennen lieferten farblose Einkristalle des Kondensationsproduktes **35a** aus einer gesättigten DCM Lösung.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta = 12.88$  (s, 1H), 12.77 (s, 1H), 12.05 (s, 1H), 11.65 (s, 1H), 9.16 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 8.88 (s, 1H), 8.46 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 8.30 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.93 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.79 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.53 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.48 – 7.35 (m, 2H), 7.25 – 7.17 (m, 5H), 7.14 (t,  $J = 6.9$  Hz, 5H), 6.95 (t,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 5.52 (s, 1H), 4.70 (d,  $J = 13.3$  Hz, 1H), 4.45 (d,  $J = 12.9$  Hz, 1H), 4.03 (d,  $J = 13.1$  Hz, 1H), 3.93 – 3.50 (m, 8H), 3.37 (d,  $J = 13.0$  Hz, 1H), 3.17 – 3.06 (m, 1H), 2.79 (dd,  $J = 12.7, 4.3$  Hz, 1H), 2.43 (s, 14H), 2.34 (s, 4H) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = -4.2$  (s),  $-5.2$  (s) ppm.

$^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR (300/59.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 7.31/-43.6$  (s),  $7.13/-43.6$  (s),  $5.21/-43.6$  (s),  $9.17/-21.6$  (s),  $7.93/-21.6$  (s),  $5.52/-21.6$  (s, Si-H) ppm.

### 5.3.8 Reaktivitätsuntersuchungen von Bis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]silylene-trispentafluorphenylboran (32)

#### 5.3.8.1 Umsetzung von Bis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]silylene-tris(pentafluorophenyl)boran (32) mit O<sub>2</sub>

Zu einer „freeze-pump-thaw“ entgasten Suspension von **32** (10.0 mg, 0.012 mmol) in [D<sub>8</sub>]Toluol (0.6 mL) wird O<sub>2</sub> (1.0 bar) einkondensiert und die Reaktionslösung nach dem vorsichtigen Auftauen langsam auf 80 °C erwärmt. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann erst nach 14 Tagen die Bildung zweier unterschiedlicher Sauerstoff-Bor-Spezies in Lösung beobachtet werden. Zu diesem Zeitpunkt lag der überwiegende Anteil des Edukts noch ungelöst vor. In Folge wurde kein definiertes Reaktionsprodukt isoliert.

#### 5.3.8.2 Umsetzung von Bis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]silylene-tris(pentafluorophenyl)boran (32) mit N<sub>2</sub>O

Zu einer „freeze-pump-thaw“ entgasten Lösung von **32** (10.0 mg, 0.012 mmol) in [D<sub>8</sub>]THF (0.6 mL) wird N<sub>2</sub>O (1.0 bar) einkondensiert und die Reaktionslösung nach dem vorsichtigen Auftauen langsam auf 60 °C erwärmt. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann auch nach sieben Tagen keine Reaktion beobachtet werden. Folglich konnte kein definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden.

## VI Literaturverzeichnis

- [1] E. G. Rochow, in *The Chemistry of Silicon* (Ed.: E. G. Rochow), Pergamon, **1973**, pp. 1323-1349.
- [2] Q. A. Acton, *Silicon Compounds—Advances in Research and Application: 2013 Edition*, ScholarlyEditions, **2013**.
- [3] a) B. E. Volcani, in *Biom mineralization and Biological Metal Accumulation: Biological and Geological Perspectives Papers presented at the Fourth International Symposium on Biom mineralization, Renesse, The Netherlands, June 2–5, 1982* (Eds.: P. Westbroek, E. W. de Jong), Springer Netherlands, Dordrecht, **1983**, pp. 389-405; b) J. F. Ma, K. Tamai, N. Yamaji, N. Mitani, S. Konishi, M. Katsuhara, M. Ishiguro, Y. Murata, M. Yano, *Nature* **2006**, *440*, 688.
- [4] a) D. J. Belton, O. Deschaume, C. C. Perry, *FEBS J.* **2012**, *279*, 1710-1720; b) C. C. Perry, T. Keeling-Tucker, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 537-550.
- [5] E. A. Guseinova, Y. A. Abbasov, K. Y. Adzhamov, E. G. Ismailov, *Russ. J. Phys. Chem. A* **2011**, *85*, 141-145.
- [6] G. Will, M. Bellotto, W. Parrish, M. Hart, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 182-191.
- [7] a) K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Elsevier Science, **2008**; b) H. J. Scheel, *J. Cryst. Growth* **2000**, *211*, 1-12.
- [8] A. F. Holleman, E. und Nils Wiberg, G. Fischer, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter, Berlin, Boston, **2007**, pp. 861-1041.
- [9] J. P. Buchanan, in *Handbook of Piezoelectric Crystals for Radio Equipment Designers*, Wright Air Development Center, National Technical Information Services Springfield Virginia, **1956**, pp. 2-5.
- [10] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*, Springer Berlin Heidelberg, **2012**.
- [11] F. Liebau, in *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1985**, pp. 69-75.
- [12] F. Liebau, in *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1985**, pp. 52-68.
- [13] R. Rothorn, C. DeArmitt, in *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)* (Ed.: M. Gilbert), Butterworth-Heinemann, **2017**, pp. 169-204.
- [14] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, **2003**.
- [15] R. C. Merrill, *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 337-345.
- [16] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33-72.
- [17] H. K. Schmidt, *ChiuZ* **2001**, *35*, 176-184.
- [18] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373-2420.
- [19] M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5265-5329.
- [20] B. Arkles, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th Edition, Vol. 22*, John Wiley & Sons, Inc., **1997**, pp. 38-69.
- [21] R. F. Patterson, in *Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition)* (Ed.: S. H. Goodman), William Andrew Publishing, Westwood, NJ, **1998**, pp. 468-497.
- [22] M. d. P. James W. White, Julian Chojnowski, , in *Organosilicon Chemistry VI* (Ed.: J. W. Norbert Auner), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, **2005**.
- [23] a) C. J. Brinker, R. J. Kirkpatrick, D. R. Tallant, B. C. Bunker, B. Montez, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *99*, 418-428; b) G. Brunklaus, H. Koller, S. I. Zones, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14675-14679.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14459; c) Y. Li, H. Yan, K. Yang, C. Yao, Z. Wang, X. Zou, C. Yan, X. Yuan, X. Ju, L. Yang, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 17870.
- [24] I. G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N. S. Golubev,

- G. H. Findenegg, H.-H. Limbach, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11924-11939.
- [25] D. L. Griscom, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1991**, *99*, 923-942.
- [26] X. Chen, Y.-W. Wang, X. Liu, X.-B. Wang, Y.-Q. Zhao, *J. Non-Cryst. Solids* **2015**, *414*, 1-6.
- [27] B. C. Bunker, D. M. Haaland, K. J. Ward, T. A. Michalske, W. L. Smith, J. S. Binkley, C. F. Melius, C. A. Balfe, *Surf. Sci.* **1989**, *210*, 406-428.
- [28] A. Grabbe, T. A. Michalske, W. L. Smith, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4648-4654.
- [29] a) M. Friesen, M. Junker, A. Zumbusch, H. Schnöckel, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7881-7887; b) H. Schnöckel, R. Köppe, in *Silicon Chem.* (Ed.: U. S. Peter Jutzi), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**, pp. 20-32.
- [30] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vrancken, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 93* (Eds.: E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vrancken), Elsevier, **1995**, pp. 59-77.
- [31] a) J. Du, A. N. Cormack, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 2532-2539; b) C. S. Ewing, S. Bhavsar, G. Veser, J. J. McCarthy, J. K. Johnson, *Langmuir* **2014**, *30*, 5133-5141; c) M. Delle Piane, M. Corno, P. Ugliengo, in *Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Meso-Porous Materials* (Eds.: C. R. A. Catlow, V. Van Speybroeck, R. A. van Santen), Elsevier, **2018**, pp. 297-328.
- [32] V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, S. Nagendran, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5847-5910.
- [33] a) P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147-262; b) R. Pietschnig, in *Main Group Strategies towards Functional Hybrid Materials*, **2018**, pp. 141-162.
- [34] a) U. Schubert, C. Lorenz, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1258-1259; b) W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, O. Weichold, H. Garcia, *Chem. Comm.* **1998**, 2609-2610; c) M. Lee, S. Ko, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12011-12012; d) T. Mitsudome, S. Arita, H. Mori, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7938-7940.; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8056-8058; e) T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Comm.* **2009**, 5302-5304; f) N. Asao, Y. Ishikawa, N. Hatakeyama, Menggenbateer, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10093-10095.; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10291-10293; g) Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2434-2437.; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2484-2487; h) T. Kamachi, K.-i. Shimizu, D. Yoshihiro, K. Igawa, K. Tomooka, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 22967-22973; i) D. Limnios, C. G. Kokotos, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 2239-2243.
- [35] a) J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4317-4324; b) F. Yagihashi, M. Igarashi, Y. Nakajima, K. Sato, Y. Yumoto, C. Matsui, S. Shimada, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 2882-2886; c) L. H. Sommer, L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1030-1033; d) M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1988**, *18*, 227-234; e) P. D. Lickiss, K. M. Stubbs, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 171-174; f) R. Tacke, J. Heermann, M. Penka, I. Richter, B. Wagner, in *Zeitschrift für Naturforschung B, Vol. 57*, **2002**, p. 731; g) J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 52-62; h) H. M. Cho, S. H. Jeon, H. K. Lee, J. H. Kim, S. Park, M.-G. Choi, M. E. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 471-477; i) H. Seki, Y. Abe, T. Gunji, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 846-851.
- [36] a) P. Jutzi, G. Strassburger, M. Schneider, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, *15*, 2842-2844; b) P. D. Lickiss, in *Organosilicon Chemistry III*, **1997**, pp. 369-375; c) M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stämmler, P. Jutzi, *Mon. Chem.* **1999**, *130*, 33-44; d) S. Spirk, F. Belaj, J. Baumgartner, R. Pietschnig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1048-1053; e) S. Spirk, S. Salentinig, K. Zangger, F. Belaj, R. Pietschnig, *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 801-805; f) D. Cas, N. Hurkes, S. Spirk, F. Belaj, C. Bruhn, G. N. Rechberger, R. Pietschnig, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12818-12823; g) R. Pietschnig, S. Spirk, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *323*, 87-106; h) N. Hurkes, C. Bruhn, F. Belaj, R. Pietschnig, *Organometallics* **2014**, *33*, 7299-7306.
- [37] a) J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4313-4317; b) F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741-1748; c) F. J. Feher, T. A.

- 
- Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239-3253.
- [38] a) E. A. Babaian, M. Huff, F. A. Tibbals, D. C. Hrncir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 306-307; b) K. A. Ruud, J. S. Sepeda, F. A. Tibbals, D. C. Hrncir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 629-630.
- [39] L. D. Cother: Hydrogen Bonding in Silanols and their Adducts, *Ph.D. Thesis*, Imperial College, **1998**.
- [40] S. Spirk, R. J. F. Berger, C. G. Reuter, R. Pietschnig, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3630-3632.
- [41] R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, *19*, 809-816.
- [42] a) R. West, R. H. Baney, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6145-6148; b) R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 839-851.
- [43] a) J. F. Hampton, C. W. Lacefield, J. F. Hyde, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1659-1660; b) A. G. Brook, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 179-184; c) G. J. Peddle, R. J. Woznow, S. G. McGeachin, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 331-336; d) P. Voss, A. Elsner, E. Popowski, G. Schott, H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *445*, 219-226; e) E. Popowski, H. Kelling, G. Schott, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *391*, 137-141.
- [44] a) A. W. Jarvie, A. Holt, J. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 623-624; b) D. Seyferth, C. L. Nivert, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5209-5210; c) H. J. Holdt, E. Popowski, H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 233-240; d) V. Chandrasekhar, S. Nagendran, R. J. Butcher, *Organometallics* **1999**, *18*, 4488-4492.
- [45] O. Nillius, H. Kriegsmann, *Spectrochim. Acta A* **1970**, *26*, 121-130.
- [46] M. Liu, N. T. Tran, A. K. Franz, J. K. Lee, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7186-7194.
- [47] a) B. T. Luke, J. A. Pople, M. B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 260-269; b) A. E. Reed, C. Schade, P. von Ragué Schleyer, P. V. Kamath, J. Chandrasekhar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 67-69; c) S. Shambayati, S. L. Schreiber, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 697-703; d) J. A. Tossell, J. H. Moore, K. McMillan, M. A. Coplan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1031-1038.
- [48] a) S. Özçubukçu, F. Schmidt, C. Bolm, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1407-1409; b) S.-i. Kondo, T. Harada, R. Tanaka, M. Unno, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4621-4624; c) A. G. Schafer, J. M. Wieting, A. E. Mattson, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5228-5231; d) C. Beemelmans, R. Husmann, D. K. Whelligan, S. Özçubukçu, C. Bolm, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 3373-3376; e) T. Min, J. C. Fetting, A. K. Franz, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1661-1666; f) K. Brak, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 534-561.; *Angew. Chem.* **2012**, *125*, 558-588. ; g) K. M. Diemoz, J. E. Hein, S. O. Wilson, J. C. Fetting, A. K. Franz, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6738-6747.
- [49] a) M. A. Brown, M. Arrigoni, F. Héroguel, A. Beloqui Redondo, L. Giordano, J. A. van Bokhoven, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 29007-29016; b) M. A. R. George, N. X. Truong, M. Savoca, O. Dopfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2919-2923.; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 2969-2973.
- [50] a) Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2519-2520; b) A. R. Bassindale, D. J. Parker, P. G. Taylor, N. Auner, B. Herrschaft, *Chem. Comm.* **2000**, 565-566.
- [51] M. Cypriak, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 483-493.
- [52] a) A. Novak, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1974**, pp. 177-216; b) M. H. Abraham, P. P. Duce, D. V. Prior, D. G. Barratt, J. J. Morris, P. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1355-1375; c) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.; *Angew. Chem.* **2002**, *1*, 50-80; d) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Berlin Heidelberg, **2012**.
- [53] a) E. Arunan, R. Desiraju Gautam, A. Klein Roger, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, C. Clary David, H. Crabtree Robert, J. Dannenberg Joseph, P. Hobza, G. Kjaergaard Henrik, C. Legon Anthony, B. Mennucci, J. Nesbitt David, in *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 83, **2011**, p. 1637;
-

- b) E. Arunan, R. Desiraju Gautam, A. Klein Roger, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, C. Clary David, H. Crabtree Robert, J. Dannenberg Joseph, P. Hobza, G. Kjaergaard Henrik, C. Legon Anthony, B. Mennucci, J. Nesbitt David, in *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 83, **2011**, p. 1619.
- [54] B. Vijaya Pandiyan, P. Kolandaivel, P. Deepa, *Mol. Phys.* **2014**, 112, 1609-1623.
- [55] a) S. Gronert, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10258-10266; b) J. E. Del Bene, M. J. Frisch, J. A. Pople, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3669-3674; c) J. E. Del Bene, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2874-2880; d) M. W. Feyereisen, D. Feller, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2993-2997; e) E. E. Fileti, P. Chaudhuri, S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 400, 494-499; f) Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9411-9422.
- [56] A. Rimola, D. Costa, M. Sodupe, J.-F. Lambert, P. Ugliengo, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 4216-4313.
- [57] M. N. C. Zarycz, C. Fonseca Guerra, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 3720-3724.
- [58] a) R. S. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 850-854; b) A. L. Smith, *Spectrochim. Acta* **1960**, 16, 87-105; c) T. Yamashita, K. Takatsuka, *J Chem Phys* **2007**, 126, 074304; d) S. L. Warring, D. A. Beattie, A. J. McQuillan, *Langmuir* **2016**, 32, 1568-1576.
- [59] E. Libowitzky, *Mon. Chem.* **1999**, 130, 1047-1059.
- [60] Y. A. Galkina, N. A. Kryuchkova, M. A. Vershinin, B. A. Kolesov, *J. Struct. Chem.* **2017**, 58, 911-918.
- [61] R. Minkwitz, S. Schneider, in *Zeitschrift für Naturforschung B*, Vol. 53, **1998**, p. 426.
- [62] P. Jutzi, *ChiuZ* **1981**, 15, 149-154.
- [63] D. N. Roark, G. J. D. Peddle, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5837-5841.
- [64] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343-1344.
- [65] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 916-944.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 902-930.
- [66] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1150-1153.
- [67] a) M. Ichinohe, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2003**, 22, 4621-4623; b) M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1575-1577.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1489-1491; c) M. Kira, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4475-4488.
- [68] M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10303-10304.
- [69] a) S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Kratzert, R. Michel, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9689-9693; b) D. Wendel, T. Szilvasi, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9156-9159.
- [70] a) M. Weidenbruch, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, **2001**, pp. 391-428; b) M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 275-300.
- [71] A. Rammo, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2017**, n/a-n/a.
- [72] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2503-2504.; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2612-2613.
- [73] a) P. Willmes, K. Leszczyńska, Y. Heider, K. Abersfelder, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2907-2910.; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 2959-2963; b) Y. Heider, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 7104-7112.
- [74] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3667-3679.
- [75] C. Elschenbroich, in *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**, pp. 135-200.
- [76] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463-3504; b) M. Karni, Y. Apeloig, J. Kapp, P. v. R. Schleyer, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, **2001**, pp. 1-163.
- [77] M. Kira, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2012**, 88, 167-191.
- [78] a) W. W. Schoeller, V. Staemmler, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3369-3373; b) M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8589-8590.
- [79] M. Takahashi, K. Sakamoto, *Organometallics* **2002**, 21, 4212-4216.
- [80] R. West, J. D. Cavalieri, J. J. Buffy, C. Fry, K. W. Zilm, J. C. Duchamp, M. Kira, T. Iwamoto, T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4972-4976.



- 
- [81] D. Auer, C. Strohmann, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *Organometallics* **2003**, *22*, 2442-2449.
- [82] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, in *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, **2010**, pp. 199-334.
- [83] R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1201-1211.; *Angew. Chem.* **1987**, *12*, 1231-1241.
- [84] M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 822-823.
- [85] K. L. McKillop, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5203-5208.
- [86] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6865-6866.
- [87] A. J. Millevolte, D. R. Powell, S. G. Johnson, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 1091-1095.
- [88] W. Ando, M. Kako, T. Akasaka, Y. Kabe, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4177-4180.
- [89] S. Willms, A. Grybat, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, **2000**, *626*, 1148-1152.
- [90] S. Willms, A. Grybat, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1148-1152.
- [91] N. Y. Tashkandi, F. Parsons, J. Guo, K. M. Baines, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1612-1615.; *Angew. Chem.* **2015**, *5*, 1632-1635.
- [92] Y. Wang, M. Chen, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, 3rd, P. Schleyer, G. H. Robinson, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 509-513.
- [93] Y. Apeloig, M. Nakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9798-9799.
- [94] a) S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *Organometallics* **1983**, *2*, 1464-1466; b) M. Ichinohe, Y. Arai, A. Sekiguchi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 4141-4143.
- [95] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725.
- [96] M. Kira, T. Iwamoto, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 54* (Eds.: R. West, A. F. Hill), Academic Press, **2006**, pp. 73-148.
- [97] W. Noll, in *Pure and Applied Chemistry, Vol. 13*, **1966**, p. 101.
- [98] M. Cypriak, Y. Apeloig, *Organometallics* **2002**, *21*, 2165-2175.
- [99] Y. Xiao, A. C. Lasaga, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 5379-5400.
- [100] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31-50.
- [101] a) F. C. Brooks, *ASLE Trans.* **1973**, *16*, 168-176; b) G. Ducom, B. Laubie, A. Ohannessian, C. Chottier, P. Germain, V. Chatain, *Water Sci. Technol.* **2013**, *68*, 813-820.
- [102] H. Ishida, J. L. Koenig, **1980**, *18*, 233-237.
- [103] a) G. R. Gillette, G. H. Noren, R. West, *Organometallics* **1989**, *8*, 487-491; b) A. L. Kremer: Versuche zur Addition von Trifluormethylgruppen an die Silizium-Silizium-Doppelbindung, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2006**.
- [104] M. J. Michalczyk, M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1986**, *5*, 531-538.
- [105] a) U. Scheim, K. Rühlmann, J. W. Kelly, S. A. Evans, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 33-37; b) H. Kählig, B. X. Mayer-Helm, *Polymer* **2005**, *46*, 6447-6454.
- [106] P. Roesch, U. Warzok, M. Enke, R. Müller, C. Schattenberg, C. A. Schalley, M. Kaupp, T. Braun, P. Wittwer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13964-13972.
- [107] M. Nakahara, C. Wakai, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 809-812.
- [108] a) D. C. Moule, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 3009-3015; b) M. Prakash, K. G. Samy, V. Subramanian, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13845-13852; c) E. Miliordos, E. Aprà, S. S. Xantheas, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 4004-4014.
- [109] C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, J. R. Norton, R. A. Friesner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10581-10590.
- [110] J. Liu, X. He, J. Z. H. Zhang, L. W. Qi, *Chem Sci* **2018**, *9*, 2065-2073.
- [111] B. Prasad, A. R. Lewis, E. Plettner, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 231-239.
- [112] a) H. Oberhammer, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7241-7244; b) S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4384-4393.
- [113] R. S. McDonald, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1168-1178.
- [114] G. I. Harris, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 488-492.
-

- [115] H. Seki, N. Abe, Y. Abe, T. Gunji, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 722-723.
- [116] J. Beckmann, S. L. Jänicke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 3351-3358.
- [117] G. Sawitzki, H. G. von Schnering, D. Kummer, T. Seshadri, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3705-3710.
- [118] H. W. Thompson, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 238-241.
- [119] M. G. Voronkov, E. I. Brodskaya, P. Reich, S. G. Shevchenko, V. P. Baryshok, Y. L. Frolov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 35-40.
- [120] H. Henschel, A. M. Schneider, M. H. Prosenc, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5105-5111.
- [121] J. Belzner, H. Ihmels, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 125-130.
- [122] W. Clegg, *Acta Crystallogr. C* **1983**, *39*, 901-903.
- [123] a) T. Reinhold, B. Christian, H. Joachim, R. Ingo, W. Brigitte, W. Reiner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2211-2215; b) U. Bäumer, H. Reinke, H. Oehme, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 229-239; c) D. Kracht, S. Saito, R. Fröhlich, B. Wünsch, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2009**, *64*, 1169-1175; d) S. Zhang, W.-X. Zhang, J. Zhao, Z. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14042-14045; e) M. Novák, L. Dostál, Z. Padělková, K. Jurkschat, C. Dietz, K. Růžicka, M. Fulem, A. Lyčka, R. Jambor, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *772-773*, 1-6; f) J.-L. Shih, S. Jansone-Popova, C. Huynh, J. A. May, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7132-7137.
- [124] S. P. Szu, M. Greenblatt, L. C. Klein, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *124*, 91-100.
- [125] V. A. Pestunovich, M. F. Larin, M. G. Voronkov, G. Engelhardt, H. Jancke, V. P. Mileshekevich, Y. A. Yuzhelevskii, *J. Struct. Chem.* **1977**, *18*, 463-470.
- [126] F. Weinhold, R. West, *Organometallics* **2011**, *30*, 5815-5824.
- [127] a) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457-492; b) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354-396; c) D. Scheschkewitz, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 2-11.
- [128] a) C. Chiappe, G. Imperato, D. Lenoir, E. Napolitano, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8893-8895; b) R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybille, N. Auner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1155-1157.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1132-1135; c) K. Hassler, *Mon. Chem.* **1988**, *119*, 1051-1056.
- [129] M. J. Sanganee, P. G. Steel, D. K. Whelligan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3337-3339.
- [130] a) R. West, E. K. Pham, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 43-48; b) Y. V. Semenov, E. Y. Ladilina, Y. A. Kurskii, S. Y. Khorshev, N. P. Makarenko, G. A. Domrachev, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, Y. T. Struchkov, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 2420-2426; c) M. Prasse, H. Reinke, C. Wendler, H. Kelling, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 342-345; d) D. Balkenhol, J. Beckmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, in *Main Group Metal Chemistry, Vol. 25*, **2002**, p. 519; e) C. Krempner, H. Reinke, K. Weichert, *Organometallics* **2007**, *26*, 1386-1392; f) D. Motomatsu, S. Ishida, K. Ohno, T. Iwamoto, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9424-9430.
- [131] K. Hassler, U. Katzenbeisser, B. Reiter, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 193-196.
- [132] a) H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato, Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 781-782; b) R. Fischer, T. Konopa, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2004**, *23*, 1899-1907.
- [133] G. D'Alfonso, V. Formaggio, D. Roberto, R. Ugo, E. Lucenti, L. Carlucci, *Organometallics* **2003**, *22*, 3271-3278.
- [134] C. Krempner, J. Kopf, C. Mamat, H. Reinke, A. Spannenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5406-5408.; *Angew. Chem.* **2004**, *40*, 5521-5523.
- [135] J. Belzner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C51-C55.
- [136] J. Belzner, U. Dehnert, D. Schär, B. Rohde, P. Müller, I. Usón, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 25-42.
- [137] a) W. P. Schaefer, R. E. Marsh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1555-1556; b) H. A. Staab, C. Krieger, M. Höne, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5629-5632; c) G. Tadeusz, M. Irena, M. Zbigniew, S. Lucjan, P. A. F., O. V. A., G. Eugeniusz, *J. Phys. Org. Chem.* **1999**, *12*, 895-900; d) V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, A. J. Bieńko, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1637-1642.
- [138] M.-H. Du, A. Kolchin, H.-P. Cheng, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1044-1054.

- 
- [139] M. A. Hossain, M. T. Rahman, G. Rasul, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 1318-1320.
- [140] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363; b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92; c) A. J. Arduengo, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3209-3210; d) K. Hirai, T. Itoh, H. Tomioka, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3275-3332.
- [141] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 164-164.; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163-164.
- [142] M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704-714.
- [143] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691-2692.
- [144] R. West, M. Denk, in *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 68, **1996**, p. 785.
- [145] B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Blaser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931-1932.
- [146] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722-9723.
- [147] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628-9629.
- [148] B. Blom, M. Driess, in *Functional Molecular Silicon Compounds II: Low Oxidation States* (Ed.: D. Scheschkewitz), Springer International Publishing, Cham, **2014**, pp. 85-123.
- [149] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, **1984**, *96*, 311-312.
- [150] R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327-346.
- [151] Michael J. Michalczyk, Mark J. Fink, Douglas J. De Young, Corey W. Carlson, Kevin M. Welsh, Robert West, J. Michl, in *Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds*, Vol. 9, **1986**, pp. 75-80.
- [152] D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1281-1288.
- [153] a) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948-3950.; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4052-4054; b) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7126-7129.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7020-7023; c) S. S. Sen, A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8536-8538.; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8688-8690; d) I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16141-16144.; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 16375-16378.
- [154] a) S. Inoue, K. Leszczynska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8589-8593.; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8717-8721; b) A. Rosas-Sanchez, I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, D. Hashizume, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4814-4818.; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4892-4896; c) A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500-6503; d) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683-5686.; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793-5796; e) H. Cui, C. Cui, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11937-11940.
- [155] a) P. Jiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8622-8623; b) A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4962-4963.
- [156] I. Shavitt, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1531-1542.
- [157] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251-277.
- [158] a) For overview of silylenes interacting with lewis bases: J. Belzner, H. Ihmels, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 43 (Eds.: R. West, A. F. Hill), Academic Press, **1999**, pp. 1-42; b) M. Tacke, C. Klein, D. J. Stufkens, A. Oskam, P. Jutzi, E. A. Bunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 865-868.
- [159] a) J. Belzner, H. Ihmels, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6541-6544; b) J. Belzner, H. Ihmels, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1989-1990.
- [160] N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1456-1457.
-

- [161] N. Takeda, T. Kajiwara, H. Suzuki, R. Okazaki, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3530-3543.
- [162] W. Marco Boesveld, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. von Rague Schleyer, *Chem. Comm.* **1999**, 755-756.
- [163] a) H. Cui, M. Wu, P. Teng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4123-4127; b) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562-7563; c) H. Tanaka, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5540-5543; d) S. U. Ahmad, T. Szilvási, S. Inoue, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 12619-12622.
- [164] a) S. Inoue, J. D. Epping, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8514-8517; b) A. Jana, D. Leusser, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5458-5463; c) S. M. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 1308-1310; d) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3316-3320; e) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12411-12415; f) F. M. Mück, J. A. Baus, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2016**, *35*, 2583-2588; g) J. A. Baus, F. M. Mück, H. Schneider, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 296-303; h) Z. Mo, T. Szilvasi, Y. P. Zhou, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3699-3702.; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3753-3756; i) D. Wendel, A. Porzelt, F. A. D. Herz, D. Sarkar, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8134-8137; j) S. Yadav, E. Sangtani, D. Dhawan, R. G. Gonnade, D. Ghosh, S. S. Sen, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11418-11424; k) S. Pahar, S. Karak, M. Pait, K. V. Raj, K. Vanka, S. S. Sen, *Organometallics* **2018**, *37*, 1206-1213; l) D. Wendel, T. Szilvasi, D. Henschel, P. J. Altmann, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, DOI: 10.1002/anie.201804472.; *Angew. Chem.* **2018**, DOI: 10.1002/ange.201804472; m) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, 3rd, P. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8874-8876; n) A. Jana, R. Azhakar, S. P. Sarish, P. P. Samuel, H. W. Roesky, C. Schulzke, D. Koley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 5006-5013; o) Z. Dong, Z. Li, X. Liu, C. Yan, N. Wei, M. Kira, T. Muller, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1204-1207.
- [165] N. Metzler, M. Denk, *Chem. Comm.* **1996**, 2657-2658.
- [166] J. Belzner, V. Ronneberger, D. Schär, C. Brönnecke, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 330-336.
- [167] S. S. Sen, G. Tavčar, H. W. Roesky, D. Kratzert, J. Hey, D. Stalke, *Organometallics* **2010**, *29*, 2343-2347.
- [168] S. Yao, Y. Xiong, M. Brym, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7268-7269.
- [169] a) I. Alvarado-Beltran, A. Rosas-Sanchez, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10481-10485.; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10617-10621. ; b) D. Wendel, D. Reiter, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17193-17198.
- [170] a) T. Iwamoto, H. Masuda, S. Ishida, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9300-9301; b) A. Naka, N. J. Hill, R. West, *Organometallics* **2004**, *23*, 6330-6332; c) W. Li, N. J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organometallics* **2006**, *25*, 3802-3805; d) D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. de Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2010**, *123*, 1124-1128.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1092-1096.
- [171] S. U. Ahmad, T. Szilvási, E. Irran, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5828-5836.
- [172] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9282-9287.
- [173] A. Rosas-Sanchez, I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, S. Massou, D. Hashizume, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15916-15920.; *Angew. Chem.* **2017**, *50*, 16132-16136.
- [174] a) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714-12719; b) S. Yao, M. Brym, C. van Wullen, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159-4162.; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237-4240; c) T. Szilvási, K. Nyíri, T. Veszprémi, *Organometallics* **2011**, *30*, 5344-5351; d) K. M. Redies, T. Fallon, M.

- 
- Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 3235-3238.
- [175] R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, K. Propper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17552-17555.
- [176] R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, K. Propper, B. Dittrich, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 8186-8188.
- [177] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6642-6645.; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6792-6795.
- [178] a) J. Belzner, U. Dehnert, H. Ihmels, P. Müller, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 852-863; b) J. Belzner, U. Dehnert, H. Ihmels, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 511-517.
- [179] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 85-88.
- [180] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 75-88.
- [181] Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908-5912.
- [182] a) N. G. Stahl, M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10898-10909; b) Y. Zhang, G. M. Miyake, M. G. John, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y. X. Chen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9119-9134; c) J. Chen, E. Chen, *Molecules* **2015**, *20*, 9575.
- [183] G. Annika, B. Holger, K. Thomas, V. Christian, A. Nicole, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16415-16419.
- [184] S. Matthias, H.-H. Evamarie, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2081-2084.
- [185] H. Nöth, B. Wrackmeyer, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1978**, pp. 74-101.
- [186] a) A. T. Bell, *Colloids Surf., A* **1999**, *158*, 221-234; b) E. G. Derouane, J. C. Védreine, R. R. Pinto, P. M. Borges, L. Costa, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, F. R. Ribeiro, *Cat. Rev.* **2013**, *55*, 454-515; c) M. Haouas, F. Taulelle, C. Martineau, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2016**, *94-95*, 11-36.
- [187] a) E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 628-646; b) E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 610-627; c) E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593-609.
- [188] a) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748-1767; b) S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 659-682; c) R. Tacke, T. Ribbeck, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13628-13659; d) J. Teichmann, M. Wagner, *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 1397-1412.
- [189] a) Y. Xiong, S. Yao, R. Muller, M. Kaupp, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6912-6913; b) B. Maity, D. Koley, *J. Mol. Graph. Model* **2014**, *51*, 50-63; c) R. Rodriguez, D. Gau, J. Saouli, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3935-3939.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3935. .
- [190] a) M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 278-283; b) B. Brzezinski, G. Wojciechowski, G. Zundel, L. Sobczyk, E. Grech, *J. Mol. Struct.* **1999**, *508*, 175-180.
- [191] A. Růžička, Z. Padělková, P. Švec, V. Pejchal, L. Česlová, J. Holeček, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *732*, 47-57.
- [192] L. Trembleau, T. A. D. Smith, M. H. Abdelrahman, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 5850-5852.
- [193] J. Guo, P. M. Tolstoy, B. Koeppe, G. S. Denisov, H.-H. Limbach, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9828-9836.
- [194] a) J. A. Stone, A. C. M. Wojtyniak, W. Wytenburg, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 575-576; b) W. J. Meyerhoffer, M. M. Bursey, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 143-152; c) I. R. Gould, S. A. Godleski, P. A. Zielinski, S. Farid, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 777-788; d) F. P. Liesener, U. Jannsen, M. Kalesse, *Synthesis* **2006**, *2006*, 2590-2602; e) Y. Junichi, S. C. A., S. Susumu, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1294-1295; f) M. Kořenková, R. Jambor, Z. Růžicková, L. Dostál, *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *69*, 28-30.
- [195] M. C. Douskey, M. S. Gebhard, A. V. McCormick, B. C. Lange, D. W. Whitman, M. R. Schure, K. Beshah, *Prog. Org. Coat.* **2002**, *45*, 145-157.
- [196] Z. Malarski, L. Sobczyk, E. Grech, *J. Mol. Struct.* **1988**, *177*, 339-349.
- [197] a) S. L. Baughcum, R. W. Duerst, W. F. Rowe, Z. Smith, E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6296-6303; b) S. L. Baughcum, Z. Smith, E. B. Wilson, R. W. Duerst, *J. Am. Chem. Soc.*
-

- 1984, 106, 2260-2265; c) V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, W. Schilf, B. Kamieński, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, E. Grech, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 782-790; d) S. F. Tayyari, H. Rahemi, A. R. Nekoei, M. Zahedi-Tabrizi, Y. A. Wang, *Spectrochim. Acta A* **2007**, 66, 394-404; e) A. F. Pozharskii, A. V. Degtyarev, V. A. Ozeryanskii, O. V. Ryabtsova, Z. A. Starikova, G. S. Borodkin, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4706-4715; f) Y.-P. Niu, J.-K. Zhang, X.-W. Wang, X.-F. Ma, J.-Q. Cai, N. Zhou, Z.-W. Zheng, R.-M. Hua, *J. Mol. Struct.* **2015**, 1092, 72-80; g) P. E. Hansen, J. Spanget-Larsen, *Molecules* **2017**, 22, 552.
- [198] S. F. Tayyari, T. Zeegers-Huyskens, J. L. Wood, *Spectrochim. Acta A* **1979**, 35, 1265-1276.
- [199] a) H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1905-1908; b) R. G. Raptis, R. J. Staples, C. King, J. P. Fackler, Jr., *Acta Crystallogr. C* **1993**, 49, 1716-1719; c) H. A. Staab, M. Diehm, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2967-2970; d) N. Yutronic, J. Merchán, G. González, M. T. Garland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1956-1959; e) K. Norihito, N. Toshio, I. Tamotsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 1351-1362; f) K. Hassall, J. White, *Acta Crystallogr. E* **2004**, 60, o107-o108; g) A. V. Degtyarev, O. V. Ryabtsova, A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii, Z. A. Starikova, L. Sobczyk, A. Filarowski, *Tetrahedron* **2008**, 64, 6209-6214.
- [200] a) L. H. Doerr, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4325-4329; b) M. J. Drewitt, M. Niedermann, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 340, 207-210.
- [201] D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, B. Walfort, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4294-4296; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4470-4472.
- [202] R. Clements, R. L. Dean, T. R. Singh, J. L. Wood, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1125-1126.
- [203] J. P. Castaneda, G. S. Denisov, V. M. Schreiber, *J. Mol. Struct.* **2001**, 560, 151-159.
- [204] V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, A. J. Bienko, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 1637-1642.
- [205] J. Baran, A. Pawlukoć, I. Majerz, Z. Malarski, L. Sobczyk, E. Grech, *Spectrochim. Acta A* **2000**, 56, 1801-1812.
- [206] a) P. D. Lickiss, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, **2001**, pp. 695-744; b) S. Spirk, M. Nieger, F. Belaj, R. Pietschnig, *Dalton Trans.* **2009**, 163-167.
- [207] a) J. Belzner, N. Detomi, H. Ihmels, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1854-1855; *Angew. Chem.* **1994**, 18, 1949-50; b) J. Belzner, H. Ihmels, M. Noltemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8187-8190; c) J. Belzner, H. Ihmels, L. Pauletto, M. Noltemeyer, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3315-3319.
- [208] R. Becerra, N. Goldberg, J. P. Cannady, M. J. Almond, J. S. Ogden, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6816-6824.
- [209] M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6183-6186.
- [210] a) G. D. Sorarù, N. Dallabona, C. Gervais, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 910-919; b) G. D. Soraru, F. Babonneau, C. Gervais, N. Dallabona, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 18, 11-19; c) X. Li, D. Zhang, K. Xiang, G. Huang, *RSC Adv.* **2014**, 4, 32894-32901.
- [211] K. Schwetlick, H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum: Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2009**.
- [212] a) M. A. M. Boersma, *Cat. Rev.* **1974**, 10, 243-280; b) A. McKillop, D. W. Young, *Synthesis* **1979**, 1979, 401-422; c) R. Setton, F. Beguin, S. Piroelle, *Synth. Met.* **1982**, 4, 299-318.
- [213] C. G. Screttas, M. Micha-Screttas, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, 263-265.
- [214] a) J. L. W. Pohlmann, F. E. Brinckmann, *Zeitschrift für Naturforschung B: A Journal of Chemical Sciences* **1965**, 20, 5; b) C. H. Lee, S. J. Lee, J. W. Park, K. H. Kim, B. Y. Lee, J. S. Oh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 132, 231-239.
- [215] Y. Soltani, L. C. Wilkins, R. L. Melen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11995-11999; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 12157-12161.
- [216] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 221-226.
- [217] V. Taberner, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 3154-3162.
- [218] W. Adam, C.-G. Zhao, K. Jakka, in *Organic Reactions*, **2008**, pp. 1-346.

- 
- [219] G. M. Sheldrick, *SADABS*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2001**.
- [220] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466-470.
- [221] a) C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [222] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354; c) M. Von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746-1757; d) P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103-107.
- [223] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868; b) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982-9985; c) J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207-8215.
- [224] a) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835; b) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143-152; c) D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105.
- [225] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [226] a) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805; b) A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224-2235.
- [227] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683-11700.
- [228] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Wallingford, CT, **2016**.
- [229] a) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919-1933; b) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, in *Deuterium and Shift Calculation*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1991**, pp. 165-262.
- [230] D. Sundholm, J. Gauss, A. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11051-11059.
- [231] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0 Madison* **2013**, USA, <http://nbo.chem.wisc.edu>.
- [232] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- [233] R. P. Tan, G. R. Gillette, H. B. Yokelson, R. West, P. Boudjouk, in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 19-24.
- [234] J. E. Mangette, D. R. Powell, J. C. Calabrese, R. West, *Organometallics* **1995**, *14*, 4064-4073.
- [235] K. Hassler, U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 151-157.
-





## VII Anhang

### 7.1 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
a.u.	<i>arbitrary units</i>
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
Ar <sup>N</sup>	Aminoarylligand
atm	physikalische Atmosphäre (1 atm = 1013.25 bar)
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
ber.	berechnet
br	verbreitert
Cp	Cyclopentadienyl
CP	<i>cross polarization</i>
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Tag, Dublett
$\Delta 1/2$	Halbhöhenbreite
$\delta$	chemische Verschiebung
$D_0$	Standardbedingdissoziationsenergie
DCM	Dichlormethan (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethoxyethan (CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> )
DMF	Dimethylformamid (Me <sub>2</sub> NC(O)H)
ESI	<i>electro spray ionization</i>
et al.	und Mitarbeitende
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum correlation</i>
h	Stunde
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HV	Hochvakuum
HR	<i>high resolution</i> (Hochauflösung)
Hz	Hertz
gef.	gefunden
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
$J$	Betrag der Kopplungskonstante
$\lambda$	Wellenlänge
LIFDI	<i>liquid injection field desorption ionization</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	Metall, molar
MAS	<i>magic angle spinning</i>

Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl
MS	Massenspektrometrie
m	Multiplett, <i>medium</i>
[M] <sup>+</sup>	Molekülion
Me	Methyl
min	Minute
mol	Stoffmenge
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
nm	Nanometer
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\mu$	Ligand, der zwei oder mehr Zentren verbrückt
THF	Tetrahydrofuran
PFA	Perfluoralkoxyalkan
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett
R	organischer Rest (s. jeweilige Definition)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett, <i>strong</i> (stark)
SET	<i>single electron transfer</i>
T	Temperatur
t	Triplett
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
UV	Ultraviolett
V	Volt
vs	<i>very strong</i> (sehr stark)
w	<i>weak</i> (schwach)

---

## 7.2 Röntgenkristallographische Daten und Messparameter

### 7.2.1 Dimesityldichlorsilan (18)

Empirische Formel	$\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{ClSi}_2$	
Molekulargewicht	569.35 g/mol	
Meltemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Abmessung der Einheitszelle	$a = 8.6709(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.2000(8)$ Å	$\beta = 91.876(3)^\circ$
	$c = 39.608(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3157.9(5)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.198 mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.220 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1224	
Abmessung des Kristalls	0.30 x 0.20 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation ( $\theta$ )	2.27 bis 26.42°	
Bereich der hkl-Indizes	$-10 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -49 \leq l \leq 49$	
Gesammelte Reflexe	55831	
Unabhängige Reflexe	6406 [ $R(\text{int}) = 0.0749$ ]	
Vollständigkeit bei $\theta = 26.420^\circ$	98.6 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7454 und 0.6699	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6406 / 4 / 390	
Güte der Anpassung von $F^2$	1.080	
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0743, wR2 = 0.1830$	
R Indizes (Gesamtdaten)	$R1 = 0.1081, wR2 = 0.1976$	
Max. und min. Restelektronendichte	0.575 und -1.276 e·Å <sup>-3</sup>	

## 7.2.2 Bis(triphenylsilyl)silandiol (20)

Empirische Formel	$C_{36}H_{32}O_2Si_3$
Molekulargewicht	580.88 g/mol
Meßtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2
Abmessung der Einheitszelle	$a = 18.1641(5) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.8526(2) \text{ Å}$ $\beta = 105.1510(10)^\circ$ $c = 22.1129(7) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3044.45(15) \text{ Å}^3$
Z	4
Berechnete Dichte	$1.267 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$0.188 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1224
Abmessung des Kristalls	$0.480 \times 0.240 \times 0.100 \text{ mm}^3$
Bereich der Datenakkumulation ( $\theta$ )	2.269 bis $28.363^\circ$
Bereich der hkl-Indizes	$-21 \leq h \leq 24, -9 \leq k \leq 10, -25 \leq l \leq 29$
Gesammelte Reflexe	15713
Unabhängige Reflexe	7033 [ $R(\text{int}) = 0.0304$ ]
Vollständigkeit bei $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7457 und 0.6103
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	7033 / 1 / 372
Güte der Anpassung von $F^2$	1.031
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0411, wR2 = 0.1053$
R Indizes (Gesamtdaten)	$R1 = 0.0490, wR2 = 0.1094$
Absolute Strukturparameter	0.09(13)
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.447 und $-0.595 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

---

### 7.2.3 Mes<sub>2</sub>Si(OH)(μ-O)Si(OH)Mes<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (6a·Et<sub>2</sub>O)

Empirische Formel	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht	657.02 g/mol
Schmelztemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Abmessung der Einheitszelle	a = 12.309(2) Å      α = 90° b = 14.189(3) Å      β = 90° c = 21.006(4) Å      γ = 90°
Zellvolumen	3668.6(12) Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte	1.190 mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.136 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1424
Abmessung des Kristalls	0.247 x 0.241 x 0.201 mm <sup>3</sup>
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2.395 bis 26.356°
Bereich der hkl-Indizes	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	48694
Unabhängige Reflexe	7492 [R(int) = 0.0429]
Vollständigkeit bei θ = 25.242°	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7454 und 0.7231
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	7492 / 2 / 437
Güte der Anpassung von F <sup>2</sup>	1.068
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0748
R Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0776
Absolute Strukturparameter	0.01(3)
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.212 und -0.219 e·Å <sup>-3</sup>

---

### 7.2.4 Mes<sub>2</sub>Si(OH)(μ-O)Si(OH)Mes<sub>2</sub>·DME (6a·DME)

Empirische Formel	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht	673.02 g/mol
Meßtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Abmessung der Einheitszelle	a = 12.2512(5) Å      α = 90° b = 14.5283(8) Å      β = 90° c = 20.9448(10) Å      γ = 90°
Zellvolumen	3727.9(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte	1.199 mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.137 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1456
Abmessung des Kristalls	0.453 x 0.261 x 0.040 mm <sup>3</sup>
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2.382 bis 26.514°
Bereich der hkl-Indizes	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	54069
Unabhängige Reflexe	7693 [R(int) = 0.0782]
Vollständigkeit bei θ = 25.242°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7454 und 0.6570
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	7693 / 1 / 446
Güte der Anpassung von F <sup>2</sup>	1.031
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0846
R Indizes (Gesamtdata)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0880
Absolute Strukturparameter	-0.09(4)
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.377 und -0.328 e·Å <sup>-3</sup>

---

## 7.2.5 Mes<sub>2</sub>Si(OH)(μ-O)Si(OH)Mes<sub>2</sub> • Dioxan (6a • Dioxan)

Empirische Formel	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht	671.01 g/mol
Schmelztemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 <sub>1</sub>
Abmessung der Einheitszelle	a = 19.9507(13) Å      α = 90° b = 8.4233(6) Å      β = 90° c = 22.0334(15) Å      γ = 90°
Zellvolumen	3702.7(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte	1.204 mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.138 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1448
Abmessung des Kristalls	0.365 x 0.231 x 0.018 mm <sup>3</sup>
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2.589 bis 26.469°
Bereich der hkl-Indizes	-24 ≤ h ≤ 24, -10 ≤ k ≤ 10, -27 ≤ l ≤ 27
Gesammelte Reflexe	53333
Unabhängige Reflexe	7630 [R(int) = 0.0628]
Vollständigkeit bei θ = 25.242°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7454 und 0.6579
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	7630 / 2 / 445
Güte der Anpassung von F <sup>2</sup>	1.088
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0903
R Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0.0477, wR2 = 0.0935
Absolute Strukturparameter	0.38(12)
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.312 und -0.255 e·Å <sup>-3</sup>

---

## 7.2.6 1,1,3,3,5,5-Hexakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-cyclotrisiloxan (9a)

Empirische Formel	$C_{36}H_{50}NO_3Si_2$
Molekulargewicht	642.98 g/mol
Meßtemperatur	102(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$P4_12_12$
Abmessung der Einheitszelle	$a = 9.1740(16) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.1740(16) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 43.603(8) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3669.7(14) \text{ Å}^3$
Z	4
Berechnete Dichte	$1.164 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$0.135 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1384
Abmessung des Kristalls	$0.293 \times 0.236 \times 0.201 \text{ mm}^3$
Bereich der Datenakkumulation ( $\theta$ )	2.269 bis $27.916^\circ$
Bereich der hkl-Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -57 \leq l \leq 57$
Gesammelte Reflexe	74446
Unabhängige Reflexe	4366 [ $R(\text{int}) = 0.0449$ ]
Vollständigkeit bei $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7456 und 0.6928
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	4366 / 0 / 212
Güte der Anpassung von $F^2$	1.129
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0348, wR2 = 0.0820$
R Indizes (Gesamtdaten)	$R1 = 0.0377, wR2 = 0.0832$
Absolute Strukturparameter	0.01(2)
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.219 und $-0.242 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$



---

### 7.2.7 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-1,3-disiloxandiol (9a)

Empirische Formel	$C_{54}H_{72}N_6O_3Si_3$	
Molekulargewicht	937.44 g/mol	
Meltemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Abmessung der Einheitszelle	a = 44.991(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 10.0200(4) Å	$\beta = 94.358(2)^\circ$
	c = 23.3824(9) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	10510.5(7) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.185 mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.138 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4032	
Abmessung des Kristalls	0.389 x 0.211 x 0.083 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation ( $\theta$ )	2.245 bis 27.128°	
Bereich der hkl-Indizes	$-57 \leq h \leq 57, -12 \leq k \leq 12, -29 \leq l \leq 29$	
Gesammelte Reflexe	113435	
Unabhängige Reflexe	11614 [R(int) = 0.1047]	
Vollständigkeit bei $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7455 und 0.6827	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11614 / 174 / 694	
Güte der Anpassung von F <sup>2</sup>	1.044	
Endgültige R Indizes [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1030	
R Indizes (Gesamtdate)	R1 = 0.0735, wR2 = 0.1141	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max. und min. Restelektronendichte	0.895 und -0.364 e·Å <sup>-3</sup>	

---

## 7.2.8 1,1,3,3-Tetrakis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]-disilandiol-bishydrochlorid (22)

Empirische Formel	$C_{36}H_{52}Cl_2N_4O_2Si_2$
Molekulargewicht	699.89 g/mol
Meßtemperatur	102(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Abmessung der Einheitszelle	$a = 9.6525(5) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.4960(4) \text{ Å}$ $\beta = 99.668(2)^\circ$ $c = 21.1094(10) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1907.41(16) \text{ Å}^3$
Z	2
Berechnete Dichte	$1.219 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$0.269 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	748
Abmessung des Kristalls	$0.168 \times 0.074 \times 0.055 \text{ mm}^3$
Bereich der Datenakkumulation ( $\theta$ )	2.358 bis $26.399^\circ$
Bereich der hkl-Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -11 \leq k \leq 11, -26 \leq l \leq 26$
Gesammelte Reflexe	47081
Unabhängige Reflexe	3902 [ $R(\text{int}) = 0.0923$ ]
Vollständigkeit bei $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7454 und 0.6639
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	3902 / 0 / 222
Güte der Anpassung von $F^2$	1.123
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0592, wR2 = 0.1322$
R Indizes (Gesamtdaten)	$R1 = 0.0795, wR2 = 0.1416$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	1.052 und $-0.521 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

---

## 7.2.9 Bis[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]silylene-tris(pentafluorophenyl)boran (32)

Empirische Formel	$C_{36}H_{24}BF_{15}N_2Si$	
Molekulargewicht	808.47 g/mol	
Schmelztemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Abmessung der Einheitszelle	a = 10.3066(9) Å	$\alpha = 80.050(3)^\circ$
	b = 10.7158(8) Å	$\beta = 85.425(3)^\circ$
	c = 16.3576(14) Å	$\gamma = 70.472(3)^\circ$
Zellvolumen	1676.6(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.601 mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.186 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	816	
Abmessung des Kristalls	0.340 x 0.300 x 0.240 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation ( $\theta$ )	2.402 bis 25.056°	
Bereich der hkl-Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -19 \leq l \leq 19$	
Gesammelte Reflexe	25699	
Unabhängige Reflexe	5925 [R(int) = 0.0479]	
Vollständigkeit bei $\theta = 25.242^\circ$	97.5 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7452 und 0.7431	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5925 / 0 / 500	
Güte der Anpassung von F <sup>2</sup>	1.012	
Endgültige R Indizes [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0734	
R Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0.0531, wR2 = 0.0803	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max. und min. Restelektronendichte	0.306 und -0.307 e·Å <sup>-3</sup>	

---

### 7.2.10 2-[[Dimethylamino)methyl]phenyl-2- [[dimethylammonium)methyl]phenylsilanol-trispentafluorophenylborat (33a)

Empirische Formel	$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{OSi}$
Molekulargewicht	826.49 g/mol
Meßtemperatur	102(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Abmessung der Einheitszelle	$a = 10.206(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.460(5)$ Å $\beta = 99.865(6)^\circ$ $c = 17.435(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3586.8(13)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte	$1.531$ mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$0.177$ mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	1672
Abmessung des Kristalls	$0.464 \times 0.398 \times 0.242$ mm <sup>3</sup>
Bereich der Datenakkumulation ( $\theta$ )	2.257 bis $25.681^\circ$
Bereich der hkl-Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -24 \leq k \leq 24, -20 \leq l \leq 21$
Gesammelte Reflexe	87351
Unabhängige Reflexe	6814 [ $R(\text{int}) = 0.0751$ ]
Vollständigkeit bei $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7457 und 0.6563
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	6814 / 0 / 517
Güte der Anpassung von $F^2$	1.084
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0415, wR2 = 0.0934$
R Indizes (Gesamtdaten)	$R1 = 0.0559, wR2 = 0.1005$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.453 und $-0.288$ e·Å <sup>-3</sup>

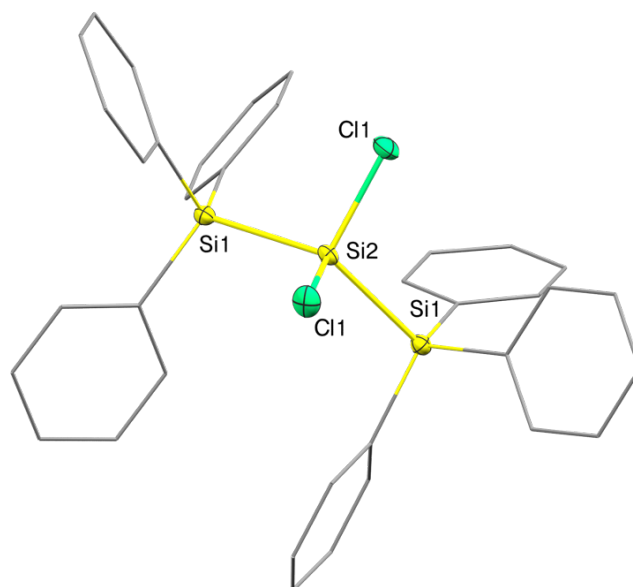
---

**7.2.11 Bis-{2-[(dimethylamino)methyl]phenyl-2-  
[(dimethylammonium)methyl]phenyl}-siloxandioxido-bis-  
(trispentafluorphenylborat) (35a)**

Empirische Formel	$C_{78}H_{65}B_2F_{30}N_4O_6Si_2$	
Molekulargewicht	1802.14 g/mol	
Meßtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Abmessung der Einheitszelle	a = 13.3806(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 23.3424(10) Å	$\beta = 103.173(2)^\circ$
	c = 26.7194(13) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	8125.8(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.473 mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.167 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3668	
Abmessung des Kristalls	0.44 x 0.225 x 0.197 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation ( $\theta$ )	2.343 bis 25.059°	
Bereich der hkl-Indizes	$-15 \leq h \leq 15, -27 \leq k \leq 27, -31 \leq l \leq 31$	
Gesammelte Reflexe	86399	
Unabhängige Reflexe	14362 [R(int) = 0.0651]	
Vollständigkeit bei $\theta = 25.059^\circ$	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7452 und 0.6849	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	14362 / 0 / 1118	
Güte der Anpassung von F <sup>2</sup>	1.047	
Endgültige R Indizes [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1042	
R Indizes (Gesamtdata)	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1122	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max. und min. Restelektronendichte	0.376 und -0.340 e·Å <sup>-3</sup>	

---

## 7.2.12 Bis(triphenylsilyl)dichlorsilan (15)

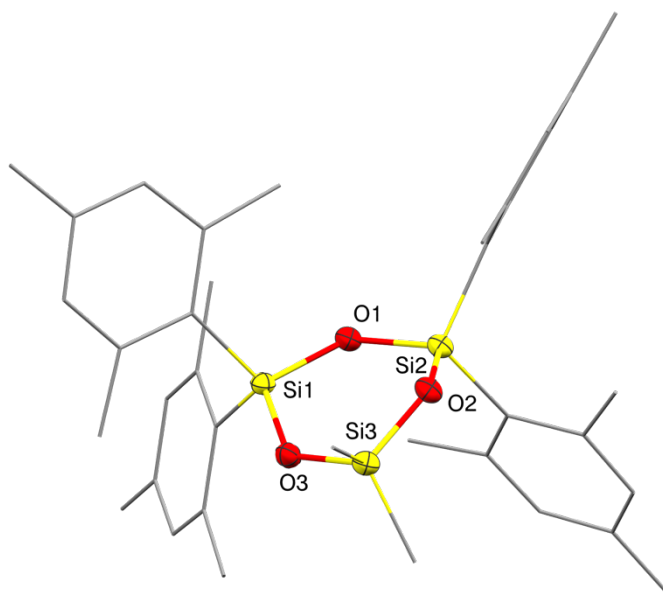


**Abbildung VII.1:** Struktur von **15** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Alle Phenylgruppen sind als Drahtmodell vereinfacht dargestellt.

**Tabelle VII.1:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **15** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-Si2	2.3625(13)	Si1-Si2-Si1	126.67(9)
Si2-Cl1	2.0695(15)	Cl1-Si2-Cl1	103.92(10)
		Si1-Si2-Cl1	108.26(4)

Empirische Formel	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>		
Molekulargewicht	617.77 g/mol		
Meltemperatur	100(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	C2		
Abmessung der Einheitszelle	a = 18.7833(14) Å	α= 90°	
	b = 7.9345(7) Å	β = 104.836(3)°	
	c = 21.8450(17) Å	γ = 90°	
Zellvolumen	3147.2(4) Å <sup>3</sup>		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.304 mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	0.346 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	1288		
Abmessung des Kristalls	0.360 x 0.320 x 0.280 mm <sup>3</sup>		
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2.243 bis 25.066°		
Bereich der hkl-Indizes	-22 ≤ h ≤ 22, -9 ≤ k ≤ 9, -26 ≤ l ≤ 26		
Gesammelte Reflexe	20693		
Unabhängige Reflexe	5551 [R(int) = 0.0863]		
Vollständigkeit bei θ = 25.000°	99.9 %		
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents		
Max. und min. Durchlässigkeit	0.908 und 0.883		
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Daten / Einschränkungen / Parameter	5551 / 1 / 374		
Güte der Anpassung von F <sup>2</sup>	1.022		
Endgültige R Indizes [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1370		
R Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1384		
Absolute Strukturparameter	0.34(10)		
Extinktionskoeffizient	n/a		
Max. und min. Restelektronendichte	0.536 und -0.385 e·Å <sup>-3</sup>		

7.2.13 2,2,4,4-Tetramesityl-6,6-dimethyl-cyclotrisiloxan (**43**)

**Abbildung VII.2:** Struktur von **43** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Alle Kohlenstoffatome sind als Drahtmodell vereinfacht dargestellt.

**Tabelle VII.2:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **43** mit Standardabweichungen in Klammern.

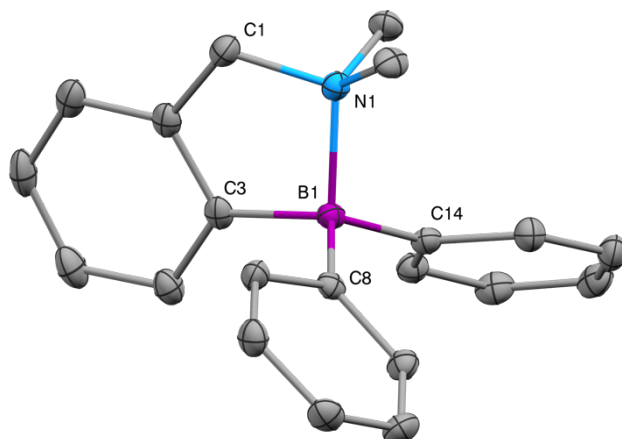
Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
Si1-O1	1.6500(19)	O1-Si1-O3	105.70(10)
Si2-O2	1.6500(19)	Si1-O3-Si3	130.81(12)
Si3-O3	1.641(2)	O3-Si3-O2	106.28(10)
Si1-O3	1.6409(19)	Si3-O2-Si2	128.39(12)
Si2-O1	1.6463(19)	O2-Si2-O1	104.93(10)
Si3-O2	1.6449(19)	Si2-O1-Si1	131.38(12)



---

Empirische Formel	C <sub>44</sub> H <sub>56</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	
Molekulargewicht	717.15 g/mol	
Meltemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Abmessung der Einheitszelle	a = 11.9923(4) Å	α = 90°
	b = 20.8576(6) Å	β = 117.159(3)°
	c = 17.9608(6) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3997.2(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.192 mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.157 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1544	
Abmessung des Kristalls	0.380 x 0.360 x 0.240 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	3.195 bis 25.708°	
Bereich der hkl-Indizes	-14 ≤ h ≤ 14, -25 ≤ k ≤ 25, -21 ≤ l ≤ 21	
Gesammelte Reflexe	47059	
Unabhängige Reflexe	7516 [R(int) = 0.1067]	
Vollständigkeit bei θ = 25.000°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	7516 / 0 / 465	
Güte der Anpassung von F <sup>2</sup>	1.057	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0619, wR2 = 0.0990	
R Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0.0985, wR2 = 0.1079	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max. und min. Restelektronendichte	0.355 und -0.318 e·Å <sup>-3</sup>	

---

7.2.14 (2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl-)diphenylboran (**29**)

**Abbildung VII.3:** Struktur von **29** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

**Tabelle VII.3:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **29** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	Länge [Å]	Bindungen	Winkel [°]
B1-N1	1.7356(18)	B1-N1-C1	105.87(10)
C1-N1	1.5111(17)	N1-B1-C3	96.27(10)
B1-C3	1.6109(19)	N1-B1-C14	108.30(10)
B1-C8	1.6314(19)	N1-B1-C8	109.72(10)
B1-C14	1.6238(19)	C3-B1-C14	115.60(11)
		C3-B1-C8	111.84(10)
		C8-B1-C14	113.57(11)

---

Empirische Formel	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> BN	
Molekulargewicht	299.20 g/mol	
Meltemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Abmessung der Einheitszelle	a = 19.430(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.6924(17) Å	$\beta = 109.960(5)^\circ$
	c = 14.0955(17) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3267.3(8) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.217 mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.069 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1280	
Abmessung des Kristalls	0.320 x 0.180 x 0.030 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation ( $\theta$ )	2.230 bis 26.805°	
Bereich der hkl-Indizes	-24 ≤ h ≤ 24, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 17	
Gesammelte Reflexe	18052	
Unabhängige Reflexe	3472 [R(int) = 0.0498]	
Vollständigkeit bei $\theta = 25.242^\circ$	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.7454 und 0.6666	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3472 / 0 / 210	
Güte der Anpassung von F <sup>2</sup>	0.918	
Endgültige R Indizes [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.1049	
R Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1138	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max. und min. Restelektronendichte	0.292 und -0.222 e·Å <sup>-3</sup>	

---



---

## 7.3 Wissenschaftliche Beiträge

### 7.3.1 Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- P. Roesch, U. Warzok, M. Enke, R. Müller, C. Schattenberg, C. A. Schalley, M. Kaupp, T. Braun, P. Wittwer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13964-13972.
- P. Roesch, R. Müller, A. Dallmann, G. Scholz, M. Kaupp, T. Braun, B. Braun-Cula, P. Wittwer, *Manuskript eingereicht*

### 7.3.2 Posterpräsentationen

- Strained Organosiloxanes – Models for Hydrolysis and Condensation Processes. P. Roesch, T. Braun, *SFB 1109 Summer School 2015*, Erkner, Deutschland.
- Strained Organosiloxanes – Models for Hydrolysis and Condensation Processes. P. Roesch, T. Braun, *The Ampere NMR Summer School 2016*, Zakopane, Polen.
- Strained Organosiloxanes – Models for Hydrolysis and Condensation Processes. P. Roesch, T. Braun, *SFB 1109 Summer School 2016*, Berlin, Deutschland.
- Hydrolysis and Condensation on a Ring-Strained Molecular Siloxandiol, P. Roesch, M. Enke, U. Warzok, C. Schalley, M. Kaupp, T. Braun, *SFB 1109 International Symposium 2017*, Erkner, Deutschland.
- Siloxanes, Alumoxanes and Alumosiloxanes as Models for Surface Defects in Hydrolysis and Condensation Reactions, P. Roesch, T. Braun, *SFB 1109 Defense 2017*, Berlin, Deutschland.
- Reactions of Siloxanediols and Lewis Acid Stabilized Silylene towards Water, P. Roesch, T. Braun, *The 15<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS) 2018*, Kyoto, Japan.

### 7.3.3 Vorträge

- From Subvalent Silicon Compounds to Siloxanes by Oxygenation, Hydrolysis and Condensation. P. Roesch, T. Braun, *SFB 1109 Workshop 2014*, Berlin, Deutschland.



---

## 7.4 Erklärung über die Einhaltung der Grundsätze wissenschaftlicher Redlichkeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der gemäß § 7 Absatz 3 angegebenen Hilfen und Hilfsmittel am Institut für Chemie der *Humboldt-Universität zu Berlin* angefertigt habe.

Berlin, den 31. Oktober 2018